ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ALFROY, chimiste industriel; AUDOUIN, ing. en chef des travaux chim. à la Compagnie parisienne du gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; BERTHELOT, sénateur, membre de l'Institut
M. BOURGEOIS, ancien élève de l'Ecole polytechnique, attaché au laboratoire de géologie du Collège de France
BOURGOIN, professeur à l'Ecole de pharmacie; CAMUS, directeur de la Compagnie du gaz
AD. CARNOT, directeur des études de l'Ecole des Mines; CHASTAIN, pharmacien en chef de la Pitié;
CLOEZ, examin. de sortie à l'Ecole polytechnique; CLOEZ fils, répét. à l'École polytechnique
CURIE (J.), préparateur du cours de minéralogie à la Sorbonne
DEBIZE, ing. en chef des man. de l'Etat; DEBRAY, membre de l'Institut; DECAUX, s.-direct. des teintures aux Gobelins
DEHÉRAIN, professeur au Muséum; DITTE, professeur à la Faculté des sciences de Caen
DUQUESNAY, ingénieur des manufactures de l'Etat; DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique
EUVERTE, dir. des forges de Terre-Noire; DE FORCRAND, docteur ès-sciences; GARNIER (JULES), ing. civil des Mines
GAUDIN, ancien élève de l'Ecole polytechnique, professeur de chimie; GIRARD, dir. du laboratoire municipal
GRANDEAU, doyen de la Faculté des sciences de Nancy; JOLY, maître de conférences à l'Ecole normale
L. GRUNER, inspecteur général des mines; HALLER, maître de conférences de chimie organique à la Faculté de Nancy
HENRIVAUX, s.-dir. de la manuf. des glaces de St-Gobain; JOANNIS, docteur ès-sciences, agrégé de l'Université
JOULIE, pharmacien en chef de l'hospice Dubois; JUNGFLEISCH, professeur à l'École de pharmacie
KOLB, directeur des usines de produits chimiques du Nord
LEMOINE, ing. en chef des ponts-et-chaus.; LEIDIÉ, pharm. en chef de l'hôpital Necker; LODIN, ing. des Mines
MALLARD, prof. à l'École des Mines; MARGOTTET, prof. à la fac. des sc. de Montpellier
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; MOISSAN, Agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, exam. de sortie à l'Ecole polytechnique; NIVOIT, prof. à l'École des p.-et-ch.; OGIER, doct. ès-sciences
PABST, s.-direct. du labor. municipal; PARMENTIER, s.-direct. du labor. d'enseig. chim. de la Faculté des sciences
PECHINET, direct. des usines de prod. chim. du Midi; RIBAN, direct. du labor. d'enseig. de la Sorbonne
PORTEZ, pharm. en chef de l'hôpital de Lourcine; PRUNIER, prof. à l'École sup. de pharmacie
SARRAU, ingénieur en chef des poudres et salpêtres; SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de médecine de Nancy
SCHLŒSING, m. de l'Institut, prof. au Conserv. des arts et métiers; SOREL, anc. ing. des manufactures de l'État
TERREIL, aide naturaliste au Muséum; TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille
URBAIN, répét. à l'École centrale des arts et manufactures; VIEILLE, ingén. des poudres et salpêtres
VILLIERS, chef des travaux pratiques à l'École de pharmacie
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, etc.

TOME II. — MÉTALLOÏDES

2e SECTION — (1er *fascicule*)

Par MM. MARGOTTET, LEMOINE, URBAIN

Soufre — Sélinium — Tellure — Phosphore — Arsenic

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1883

SOUFRE

Par M. MARGOTTET

S = 16

ÉTAT ORDINAIRE.

Le soufre est connu de toute antiquité ; c'est un corps simple, solide à la température ordinaire, jaune-citron, insipide, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité ; il est sans odeur, mais par le frottement il répand une odeur particulière et se charge d'électricité négative ; sa densité est de 2 environ ; il fond vers 111° et bout à 440°.

Dissolvants du soufre. — Le soufre est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone ; il se dissout aussi dans la benzine, l'éther, le chloroforme, etc., comme le montrent les nombres du tableau suivant :

Le sulfure de carbone dissout à	— 11°	16.54 pour 100 de soufre.
— —	— 6°	18.75
— —	0°	23.99
— —	+15°	37.15
— —	18°.5	41.65
— —	22°	46.05
— —	38°	94.57
— —	48°.5	146.21
— —	55°	181.34
La benzine dissout à	26°	0.965
. . . .	71°	4.377
Le toluène	23°	1.479
L'éther.	23°.5	0.972
Le chloroforme.	22°	1.205
Le phénol	174°	16.35
L'aniline.	130°	85.96

Les huiles extraites du goudron de houille dissolvent le soufre en proportion

d'autant plus considérable qu'elles sont plus concentrées. Le tableau suivant donne les poids de soufre dissous par 100 grammes de ces différentes huiles :

SOLUBILITÉ DU SOUFRE DANS LES HUILES DE HOUILLE

TEMPÉRATURES.	BENZINE bouillant de 80 à 100° D = 0.87	BENZINE bouillant de 82 à 110° D = 0,88	BENZINE bouillant de 120 à 200° D = 0,882	BENZINE bouillant de 150 à 200° D = 0,885	HUILE LOURDE bouillant de 210 à 300° D = 1,01	HUILE LOURDE bouillant de 220 à 300° D = 1,02
15°	2.1	2.5	2.5	2.6	6	7
30°	3.0	4.0	5.3	5 8	8.5	8.5
50°	5.2	6.1	8.3	8.7	10.0	12.0
80°	11.8	13.7	15.2	21.0	37.0	41.0
100°	15.5	18.3	23.0	26.4	52.5	54.0
110°	»	23.0	26.2	31.0	105.0	115.0
120°	»	27 0	32.0	38.0	»	»
130°	»	»	38.7	43.8	»	»

(E. Pelouze, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXIX, page 56.)

Action de la chaleur. — La température à laquelle le soufre passe à l'état liquide a été l'objet d'un très grand nombre de déterminations :

Berzélius indique	104°,5,
M. Dumas	107
Thénard	108
Dalton	108-109
Wöhler	111
Marchand et Scheerer	111,75-112
Frankenheim	112,2
Brame	110-113
Pisati	113-113,5
Regnault	113,6
Brodie	114,5 (octaédrique)
Person	115
Brodie	120 (prismatique)
Silvestri	124-125.

Rien n'est donc plus variable que la température de fusion du soufre, quoiqu'il s'agisse d'un corps facile à obtenir pur. Les raisons de ces divergences dans des déterminations faites par des observateurs dont l'habileté ne saurait être mise en doute ont été données par M. Gernez. Pour les exposer convenablement, il convient d'avoir décrit d'abord les caractères des modifications allotropiques du soufre. (Voir page 17.)

Le soufre fondu est un liquide jaune clair, fluide comme de l'huile. Chauffé au-dessus de son point de fusion, il conserve ce caractère jusque vers 140°, puis il s'épaissit jusque vers 220° environ ; à cette température, il est aussi visqueux que le

goudron le plus épais ; en même temps sa couleur est passée du jaune clair au brun foncé. Aux températures plus élevées, et surtout vers 440° son point d'ébullition, il reprend un peu de fluidité, mais il conserve toujours sa couleur brun-foncé.

Abandonné au refroidissement, il repasse en sens inverse par les mêmes états ; quand il se solidifie, il reprend sa couleur et son état habituels.

Ces phénomènes connus depuis longtemps, permettent de conclure que le soufre subit plusieurs changements d'état dans sa période de liquidité ; les variations de sa vitesse d'échauffement ou de refroidissement étudiées par M. Ch. Sainte-Claire Deville confirment cette conclusion. (*Annales de chimie et de physique* (3), tome XLVII, page 94.)

Dans les expériences de ce savant, le soufre, placé dans un tube de verre de quelques centimètres de diamètre, était chauffé dans un bain d'huile, maintenu à température à peu près constante (305° — 312°). Il notait au moyen d'un compteur le temps que mettait un thermomètre, à très petit réservoir plongé dans le soufre, à s'échauffer de 10 degrés.

Voici les résultats de ses expériences :

TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un réchauffement de 10 degrés.	TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un réchauffement de 10 degrés.
De 120° à 130°	14	De 210° à 220°	23
De 130° à 140°	12	De 220° à 230°	23
De 140° à 150°	11	De 230° à 240°	27
De 150° à 160°	9	De 240° à 250°	32
De 160° à 170°	15	De 250° à 260°	38
De 170° à 180°	18	De 260° à 270°	45
De 180° à 190°	23	De 270° à 280°	57
De 190° à 200°	23	De 280° à 290°	112
De 200° à 210°	22		

Dans l'intervalle de 120° à 160°, la vitesse d'échauffement croît d'une façon anormale ; de 190° à 250°, période du maximum de viscosité, elle reste à peu près constante ; elle diminue ensuite jusqu'à 300°, terme des observations.

La vitesse de refroidissement subit des variations de même genre. Pour le constater, M. Ch. Sainte-Claire Deville abandonnait à la température ambiante (10 degrés), une masse de soufre d'un kilogramme, chauffée préalablement au dessus de 300° ; il notait le nombre de secondes que mettait la température de cette masse à s'abaisser de 5 degrés.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un refroidissement de 5 degrés.	TEMPÉRATURES.	NOMBRE de secondes correspondant à un refroidissement de 5 degrés.
De 290° à 280°	39	De 170° à 165°	59
De 280° à 270°	40	De 165° à 160°	47
De 270° à 260°	45	De 160° à 155°	78
De 260° à 250°	52	De 155° à 150°	104
De 250° à 240°	54	De 150° à 145°	125
De 240° à 230°	56	De 145° à 140°	77
De 230° à 220°	57	De 140° à 135°	70
De 220° à 210°	58	De 135° à 130°	75
De 210° à 200°	65	De 130° à 125°	80
De 200° à 190°	72	De 125° à 120°	84
De 199° à 180°	76	De 120° à 115°	91
De 180° à 175°	79	De 115° à 110°	111
De 175° à 170°	68		

De 240° à 210°, période du maximum de viscosité, la vitesse de refroidissement reste à peu près constante ; de 180° à 160°, elle va en s'accélérant ; elle se ralentit de 160° à 145° pour croître encore de 145° à 135°. Le phénomène se régularise ensuite jusqu'au point de solidification.

Les deux tableaux précédents ne sont d'accord que pour la période du maximum de viscosité, de 200° à 240°. Pendant la période d'échauffement, le soufre emmagasine de la chaleur, laquelle redevient libre, quand le soufre, en se refroidissant, repasse par les mêmes températures. Pour les autres phases des deux expériences, les nombres ci-dessus ne mettent en évidence aucune corrélation entre les deux phénomènes.

Les différentes colorations et l'épaississement que présente le soufre au-dessus de son point de fusion avaient fait pressentir à M. Despretz quelque anomalie dans sa dilatation. Ce savant a montré par l'expérience que, contrairement à ce qui s'observe dans les liquides, le coefficient de dilatation décroît à mesure que la température augmente. Voici les nombres qui résultent de ses expériences :

	Coefficient.
De 110 à 130 degrés	0,000622
110 à 150 —	0,000581
110 à 200 —	0,000454
110 à 250 —	0,000428

Mais quelle est la marche de la dilatation du soufre à des températures plus élevées ? C'est ce que ne peuvent nous apprendre les expériences de M. Despretz. Pour résoudre cette question, M. Moitessier a repris l'étude de la dilatation du soufre depuis sa température de fusion jusqu'à celle de son ébullition. (Thèse de doctorat. Montpellier, 1864.)

Le soufre était introduit dans des thermomètres dont la tige avait un diamètre d'un millimètre et demi, et le réservoir une capacité assez considérable pour qu'une

élévation de température d'un degré fût accusée par une différence de hauteur comprise entre un demi-millimètre et un millimètre. Ces thermomètres étaient disposés à côté de thermomètres à mercure, dans un bain d'air chaud, pouvant être facilement maintenu à température constante ; en observant la marche des deux espèces de thermomètres, M. Moitessier a déterminé la dilatation du soufre de 110° à 315° ; en maintenant un thermomètre à soufre dans la vapeur d'un bain de soufre porté à l'ébullition, il a déterminé la dilatation de 110° à 440°. Voici les résultats de ses expériences.

Températures.	Dilatations.	Températures.	Dilatations.
De 110° à 112°,4	0,00136	De 110° à 159°,9	0,02281
— 120°,8	0,00394	— 169°,3	0,02484
— 125°,2	0,00822	— 176°,4	0,02646
— 127°,5	0,00939	— 179°,4	0,02710
— 136°,9	0,01391	— 197°,7	0,03179
— 138°,7	0,01458	— 226°,0	0,04171
— 139°,7	0,01513	— 259°,0	0,05438
— 148°,6	0,01974	— 315°,8	0,07696
— 152°,5	0,02062	— 440,0	0,13693

C'est avec ces diverses déterminations qu'a été construite la courbe AA′ (fig. 5) et qu'ont été calculés les coefficients de dilatation inscrits dans le tableau suivant :

De 110° à 120°	0,000651	De 225° à 250°	0,000338
De 120° à 140°	0,000490	De 250° à 275°	0,000356
De 140° à 160°	0,000380	De 275° à 300°	0,000374
De 160° à 180°	0,000210	De 300° à 350°	0,000401
De 180° à 200°	0,000262	De 350° à 400°	0,000437
De 200° à 225°	0,000320	De 400° à 440°	0,000469

La valeur du coefficient de dilatation du soufre, s'abaisse donc depuis le point de fusion jusqu'à 170° environ, où elle atteint son minimum ; au-dessus de cette température, elle s'accroît, et le soufre rentre dans la loi générale. De 110° à 170°, la courbe tourne sa concavité vers l'axe des températures ; vers 170°, elle éprouve un point d'inflexion ; pour toutes les températures supérieures sa convexité est tournée vers l'axe des températures.

Le soufre entre en ébullition à la température de 440 degrés (Dumas). Sa densité de vapeur, à 500° et aux températures voisines, a été trouvée par ce savant égale à 6,6, (6,51 à 506°). Avec ce nombre, S = 16 représente $\frac{1}{3}$ de volume ; MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost (*Annales de chimie et de physique*, tome LVIII, pages 286 et 298), ont déterminé cette densité de vapeur, aux températures d'ébullition du cadmium (860°), et du zinc (1040°). Ils ont trouvé dans les deux cas rigoureusement le même nombre : 2,23. Alors S = 16 correspond à un volume.

Puisque de 860° à 1040°, la densité de vapeur du soufre est invariable, on doit conclure que le nombre 2,23 représente la densité normale.

Mais quel est alors l'état de cette vapeur dans le voisinage de 500° ? Les expériences de M. Troost permettent de résoudre cette question (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXXVI, page 1394). Ce savant a déterminé la densité de vapeur de soufre à 440°, sous des pressions notablement inférieures à celles de l'atmosphère.

Il a trouvé :

		Densité.
Sous la pression de	104mm.	6.7
— —	60mm.	6.5

A la température de 440°, la densité de vapeur du soufre est donc indépendante de la pression. D'un autre côté, M. Soret a démontré que la densité de l'ozone reste, dans certaines limites de température, indépendante de la température et de la pression du mélange d'oxygène et d'ozone sur lequel on opère.

En rapprochant ces deux sortes d'expériences, on peut admettre que la densité 6,6 triple de la densité normale, s'explique comme la densité de l'ozone, par une condensation polymérique de ses particules. Sous l'influence de la chaleur, l'ozone se transforme peu à peu en oxygène, et la vapeur du soufre, polymérisée à 500°, devient à 860° la vapeur du soufre normal.

Spectres du soufre. — Pour étudier les spectres de la vapeur de soufre, M. G. Salet s'est servi d'un appareil (fig. 1) composé de deux tubes de verre entourés de gaines métalliques et reliés par un tube capillaire (*Annales de chimie et de physique* (4), tome XXVIII, page 57). A l'une des extrémités de l'appareil, se trouve soudée une ampoule en verre contenant du soufre; l'autre extrémité munie également d'une ampoule communique avec une pompe à mercure. Après avoir fait le vide dans l'appareil, on fait distiller la plus grande partie du soufre dans la première chambre, et on sépare la première ampoule de soufre du reste de l'appareil; on chauffe ensuite le soufre de la première chambre pour le faire passer dans la deuxième; la majeure partie vient se condenser dans l'ampoule qui reste; le vide étant toujours maintenu dans l'appareil, on enlève, en dernier lieu, cette ampoule par un trait de chalumeau. — Les garnitures métalliques servent à échauffer les chambres à gaz et à les électriser.

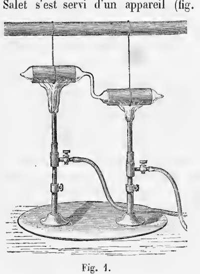
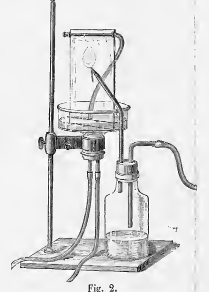


Fig. 1.

1. *Spectre primaire.* — Quand l'appareil est actionné par une bobine d'induction pendant qu'on le chauffe doucement, il s'illumine d'une magnifique lumière d'un bleu tendre, éblouissante dans l'espace capillaire, et dépourvue de stratifications. Cette lumière donne au spectroscope le spectre primaire (Plücker et Hitorff), ou spectre de bandes. L'étincelle électrique éclatant dans l'acide sulfhydrique raréfié fournit un très beau spectre primaire du soufre; mais le dépôt de soufre empêche de poursuivre longtemps l'expérience.

M. Salet a décrit une autre disposition expérimentale très ingénieuse pour observer ce même spectre. Lorsque le soufre brûle dans l'air ou dans l'oxygène, sa flamme donne un spectre continu : il en est de même de la flamme de l'hydrogène sulfuré et de toutes les flammes carbonées dans lesquelles on introduit du

soufre. Mais, vient-on à allumer un jet d'hydrogène mélangé à des traces de soufre, ou d'un composé sulfuré destructible par l'action de la chaleur, l'axe, c'est-à-dire une des régions froides de la flamme, prend une belle coloration d'un bleu violet, qui fournit un spectre tout à fait pareil au spectre primaire. Pour agrandir l'espace occupé par cette coloration, et lui donner une forme commode pour l'observation spectroscopique, M. Salet écrase la flamme de l'hydrogène contre une paroi verticale de marbre, de verre ou de métal le long de laquelle coule une nappe d'eau (fig. 2). Au voisinage de la paroi les molécules sont aussi refroidies et aussi loin de l'atmosphère comburante qu'au centre d'une flamme libre. Toute la surface refroidie est alors illuminée par la couleur bleu violet; en l'examinant par la tranche, on peut en étudier facilement le spectre.


Fig. 2.

Ce n'est qu'à basse température que la vapeur de soufre possède ce remarquable pouvoir émissif; en effet, si on supprimant le courant d'eau, on laisse la plaque métallique arriver peu à peu au rouge, la coloration bleue de la flamme s'affaiblit rapidement quoiqu'elle contienne toujours du soufre libre. Mais, à cette haute température, la vapeur a pris sa condensation normale, il n'y a rien d'étonnant à ce qu'elle ne possède plus les propriétés physiques de la vapeur à basse température. Nous verrons des différences de même ordre pour le spectre d'absorption.

L'emploi de cet appareil, constitue une méthode des plus sensibles pour reconnaître des traces de soufre; avec une dissolution de soufre dans l'éther, titrée d'avance, M. Salet a montré qu'on peut, dans l'obscurité, reconnaître la coloration bleue due à la présence dans la flamme de

$$0^{gr},000002 \text{ de soufre.}$$

On reconnaît ainsi la présence du soufre libre dans un brin de laine, un cheveu, ainsi qu'à la surface de tous les objets exposés aux poussières des grandes villes.

2. *Spectre secondaire.* — Il s'observe avec l'appareil de la figure 1 actionné par la machine de Holtz ou la bouteille de Leyde; on le chauffe en même temps, de manière que la tension de la vapeur de soufre soit assez élevée.

L'étincelle devient alors filiforme, et n'emplit plus complètement la partie étranglée du tube; elle est bleu-verdâtre et très lumineuse; son spectre ne contient que des lignes.

La première colonne du tableau ci-contre, donne les longueurs d'ondes des raies du spectre primaire; la deuxième colonne celle des bords droits des bandes du spectre secondaire (G. Salet, *loc. cit.*)

SPECTRE PRIMAIRE.

	Longueurs d'onde.	
1	590	
2	584,5	
3	578	
4	571,5	
5	564,5	
6	559,5	
7	553,5	
8	548	
9	542,5	
10	536,5	
11	531	
12	525	brillantes.
13	519	brillantes.
14	514,3	faible.
15	508,8	brillantes.
16	504	brillantes.
17	499	
18	474,5	faible.
19	489	bord gauche. brillantes.
20	484	brillantes.
21	479,5	
22	475,5	faible.
23	470,5	facilement résoluble,
24	465,5	brillante, résoluble.
25	461,5	brillante, résoluble.
27	454	bord gauche, résoluble.
28	447	brillante, résoluble.
29	445	faible.
31	439 à 434,5	vague
32	433 à 431	vague.

SPECTRE SECONDAIRE.

		Longueurs d'onde.
1er groupe........	1	567
	2	564,7
	3	561
2e groupe.........	1	547,7
	2	545,5
	3	544,5
	4	543,2
3e groupe.........	1	535,8
	2	532
4e groupe........	1	522
	2	521,7
	3	520,5
5e groupe	1	503
	2	502,4
	3	501,3
	4	500,8
	5	499
6e groupe.........	1	492,5
7e groupe........	1	481
	2	471,5
8e groupe........	1	455,6
	2	452,5
	3	448,5
	4	446,7
9e groupe......	1	429,5
	2	428,2
	3	426,7
	4	425
10e groupe........	1	418
	2	416,2
	3	415,5

Spectre d'absorption. — Signalé par M. Gernez (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXIV, page 803).

Dans l'axe d'un tube de porcelaine de 0m,50 de longueur, fermé par des glaces parallèles, passe un rayon lumineux qui, à sa sortie du tube, tombe sur la fente d'un spectroscope.

1° Le soufre est porté graduellement à sa température d'ébullition. Le spectre s'éteint progressivement du violet vers le rouge; la portion qui persiste s'étend depuis le rouge extrême jusqu'aux environs de la raie C du spectre solaire.

2° La vapeur de soufre est portée à très haute température; dans ce cas, on sait qu'elle se dilate et devient le tiers de ce qu'elle était précédemment. On voit alors qu'elle laisse repasser successivement le jaune, le vert, le bleu et le violet; en outre, on constate l'apparition de faisceaux de raies dans le violet et le bleu jusque dans le vert. L'éclat du phénomène augmente avec la longueur de la colonne de vapeur.

M. Salet (même recueil, page 865), a vérifié que les bandes sombres les plus visibles coïncident avec les bandes lumineuses du spectre observé dans la flamme de l'hydrogène contenant du soufre. Les longueurs d'ondes des principaux maxima sont : 477, 470, 465, 458, 454.

MODIFICATIONS ALLOTROPIQUES DU SOUFRE.

1. On trouve dans la nature le soufre en masses amorphes, ou en cristaux de forme octaédrique appartenant au système du prisme droit à base rhombe.

2. Par l'action de la chaleur, on peut l'obtenir en cristaux de forme prismatique, appartenant au système du prisme oblique à base rhombe.

Ces deux variétés sont solubles dans le sulfure de carbone.

3. Le soufre fondu, projeté dans l'eau froide, devient mou et élastique comme du caoutchouc.

4. On connaît une variété de soufre insoluble dans le sulfure de carbone; on l'obtient en notable quantité en soumettant le soufre mou à l'action de ce dissolvant.

Les trois dernières variétés se transforment aisément pour former les cristaux octaédriques de la première; c'est donc celle-ci qui constitue véritablement le soufre normal.

1. *Soufre octaédrique.* — Les cristaux de soufre que l'on trouve dans la nature sont d'un jaune d'or ou d'un jaune sale, transparents ou translucides; leur densité est 2,072. Ils dérivent d'un prisme orthorhombique dans lequel :

$$mm = 101°,25'.$$

Ils ont la forme d'octaèdres formés par les faces b^1 (fig. 3).

On y trouve : b^1b^1 sur $a^1 = 106°,25'$
b^1b^1 sur $e^2 = 85°, 7'$
b^1b^1 sur $m = 143°,23'$.

Les faces b^2 et p se rencontrent habituellement sur ces cristaux; et quelquefois les faces b^3, b^5, m, p, e^2, e^6, g^1, a^2 et a^6.

L'évaporation lente, à la température ordinaire, d'une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone fournit des cristaux octaédriques identiques à ceux de la nature.

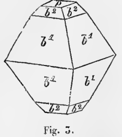


Fig. 3.

2. *Soufre prismatique.* — Les cristaux de cette deuxième variété se forment en laissant refroidir très lentement un creuset contenant du soufre fondu; lorsque la surface du liquide s'est solidifiée, on la perce avec un fer chaud, et on fait écouler tout le soufre resté liquide; les

parois du creuset sont tapissées de cristaux transparents ayant la forme de longues aiguilles d'un jaune légèrement brun.

Ces cristaux dérivent d'un prisme oblique à base rhombe dans lequel

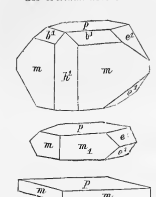


Fig. 4.

$mm = 89°,28'$
$pm = 85°,54'$ (fig. 4).

Ils sont formés par les faces, p, m, h^1 b^1 e^1 et on y a trouvé les angles :

mh^1	$= 155°,16'$
h^1p	$= 95°,46'$
pb^1	$= 127°,59'$
b^1b^1	$= 112°,26'$
e^1p	$= 155°,\ 9'$
e^1e^1 sur p	$= 90°,81'$
e^1e^1	$= 86°,42'$
mb^1	$= 146°,\ 6'$
h^1b^1	$= 128°,\ 8'$.

Abandonnés à eux-mêmes, à la température ordinaire, les cristaux prismatiques perdent bientôt leur transparence, ils deviennent friables et prennent la couleur jaune du soufre natif. Si on observe à la loupe cette transformation, on voit que les cristaux présentent d'abord un point opaque vers leur centre ; en cet endroit, leur surface, au lieu de rester lisse, se ride parallèlement aux plans de clivage, et se hérisse de pointements octaédriques symétriquement placés par rapport à l'axe du prisme.

Ainsi les cristaux de soufre obtenus sous l'action de la chaleur passent spontanément de la forme prismatique à la forme octaédrique du soufre natif ; on reconnaît que la transformation est complète, quand la densité qui était 1,97 est arrivée à être 2,02 ; elle exige quelquefois plusieurs années pour être complète, on l'accélère en mouillant les prismes avec du sulfure de carbone, elle est alors rapide et accompagnée d'un dégagement sensible de chaleur. On arrive au même résultat en rayant un des cristaux : il s'y forme immédiatement des taches opaques qui envahissent rapidement toute la masse.

16 grammes de soufre dégagent dans cette transformation 0,0036 calories (Mitscherlich, *Ann. de chimie et de physique* (3), tome XLVI, page 124).

La transformation inverse s'effectue avec non moins de facilité ; maintenus dans l'eau bouillante, ou dans une dissolution saline dont le point d'ébullition est voisin de 111°, les cristaux octaédriques perdent leur transparence et acquièrent la densité 1,97 ; ils sont alors formés par des cristaux prismatiques dont l'ensemble conserve la forme du cristal primitif.

En résumé, le soufre cristallise spontanément sous deux formes incompatibles, qui correspondent à des températures différentes ; la forme cristalline qui prend naissance à basse température ne peut subsister aux environs de 100° et réciproquement.

M. Ch. Sainte-Claire Deville (*loc. cit.*) a vérifié ce fait sur les cristaux qui se déposent au sein d'une dissolution de soufre dans la benzine ; cette dissolution, saturée vers 86° point d'ébullition de la benzine, commence à déposer, entre 80°

et 75°, des prismes aplatis ressemblant à des lamelles irisées, ainsi que quelques octaèdres ; mais tandis que ceux-ci conservent leur transparence, les prismes deviennent rapidement opaques. Le phénomène conserve le même caractère jusqu'à la température de 22° environ, à cela près que le volume des prismes diminue et que leur transformation est de plus en plus lente à mesure que la température de la dissolution s'abaisse ; au-dessous de 20°, la liqueur ne dépose que des octaèdres.

M. Debray a mis en évidence d'une façon plus concluante encore l'influence de la température sur la forme que prend le soufre en cristallisant spontanément. Il chauffe en vase clos, au-dessus de 100°, du sulfure de carbone avec un excès de soufre : en se refroidissant, la liqueur donne d'abord des cristaux prismatiques, quoique le sulfure de carbone possède la propriété de transformer, à la température ordinaire, ces cristaux en octaèdres ; dès que la température s'abaisse, la transformation des prismes en octaèdres est très rapide.

La forme prismatique peut cependant prendre naissance et se conserver à la température ordinaire. M. Pasteur a signalé le premier la présence accidentelle de prismes au sein d'une dissolution froide de soufre dans le sulfure de carbone ; le contact avec les octaèdres les détruisait rapidement.

M. Gernez a décrit avec précision les moyens à employer pour produire à volonté, dans le même milieu et à la même température, des cristaux octaédriques ou des cristaux prismatiques.

1er *Cas : Dissolution sursaturées.* — (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXIX, page 219.)

M. Gernez a préparé des dissolutions de soufre dans la benzine, le toluène ou le sulfure de carbone, saturées à des températures voisines de 80° ; de telles liqueurs peuvent être amenées à 15°, sans déposer le soufre qu'elles contiennent ; si alors on les touche avec un cristal de soufre prismatique, elles déposent sur ce noyau des cristaux prismatiques que l'on peut conserver indéfiniment dans le liquide à la condition de le maintenir en tube scellé.

Un noyau octaédrique détermine le dépôt de cristaux exclusivement octaédriques ; ce dépôt est moins rapide que celui des cristaux prismatiques ; cela doit tenir à ce que la chaleur dégagée dans la formation des octaèdres est plus grande que celle qui se produit dans la formation des prismes.

Les prismes signalés par M. Pasteur devaient probablement leur origine à la chute de quelque cristal de même espèce, transporté par les poussières de l'atmosphère.

2e *Cas : Soufre en surfusion.* (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXVIII, p. 217.) — Pour maintenir le soufre en surfusion, il suffit de préserver des poussières atmosphériques du soufre amené à l'état liquide ; sa température peut être abaissée jusqu'à 60°, sans qu'il se solidifie. On peut aussi déposer un petit morceau de soufre entre deux couches de chlorure de zinc, ayant l'une une densité moindre, l'autre une densité plus forte que le soufre ; en chauffant le tout convenablement, le soufre prend la forme d'un globule liquide qui flotte à la surface de séparation des deux milieux ; de tels globules peuvent conserver l'état liquide jusqu'à zéro.

Pour solidifier le soufre en surfusion, M. Gernez refroidit un point de la surface extérieure du vase qui le contient ; ou bien il détermine au sein du liquide le

frottement de deux corps solides l'un contre l'autre; dans les deux cas, quelle que soit la température du soufre en surfusion, entre 0 et 117°,4, il ne se dépose que des cristaux prismatiques, bien que cette forme ne soit pas stable à la température ordinaire. L'introduction d'un cristal prismatique conduit au même résultat. Abandonnés à eux-mêmes, à la température ordinaire, ces prismes perdent peu à peu leur transparence, et quand ils sont opaques, ils paraissent d'un jaune plus pâle.

Vient-on à plonger dans le soufre surfondu un cristal octaédrique assez petit pour ne pas le refroidir brusquement, il s'y développe peu à peu jusqu'à solidification complète de toute le liquide.

Une des dispositions adoptées par M. Gernez, pour réaliser simultanément ces deux cristallisations différentes, consiste à semer quelques octaèdres à la surface du soufre en surfusion dans un tube de verre fermé à l'un de ses bouts; lorsque la moitié supérieure du liquide est solidifiée, il touche avec un corps froid l'extrémité du tube, ce qui détermine la formation des prismes dans la moitié inférieure du liquide; aux points de contact des deux espèces de cristaux, les prismes deviennent rapidement opaques et prennent une teinte blanchâtre qui s'étend peu à peu dans toute la région prismatique, tandis que les octaèdres conservent leur transparence et leur couleur.

Les octaèdres peuvent donc prendre naissance à la même température que les prismes aussi bien dans le soufre en surfusion que dans ses dissolutions dans la benzine et le sulfure de carbone; il y a toutefois cette différence que, dans le soufre en surfusion, la cristallisation spontanée de la liqueur donne exclusivement naissance à des cristaux prismatiques à toutes les températures inférieures au point de fusion de cette espèce.

3. *Soufre mou.* — Cette modification s'obtient en projetant dans l'eau froide un mince filet de soufre préalablement porté dans un creuset à son maximum de viscosité; au lieu de reprendre l'état solide qu'il possède habituellement à la température ordinaire, le soufre reste transparent, mou et élastique comme du caoutchouc; on peut l'étirer en fils d'une grande longueur.

Pour que le soufre reste mou après la trempe dans l'eau, il est nécessaire de lui avoir fait subir le changement d'état caractérisé par la viscosité; car si on le coule dans l'eau avant qu'il soit visqueux, il reste, après son refroidissement, dur et cassant comme du soufre ordinaire.

Les couleurs diverses que prend quelquefois le soufre mou sont dues à des matières organiques que la chaleur décompose; le soufre pur donne naissance à du soufre mou de couleur jaune-citron.

Abandonné à lui-même, à la température ordinaire, le soufre mou se transforme au bout de quelques jours en soufre octaédrique soluble dans le sulfure de carbone. M. Regnault a montré que cette transformation se produit presque instantanément si on porte la température du soufre mou au-dessus de 93°; elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur tel que la température de la masse s'élève en quelques instants de 10 à 12 degrés. Cette chaleur est suffisante pour déterminer la fusion d'une partie du soufre soumis à l'expérience (*Ann. de chimie et de physique* (3), tome I, page 205).

Le soufre mou peut être amené à l'état solide sans subir la moindre transformation; en effet, en refroidissant brusquement du soufre fondu, dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, M. Brodie a obtenu un soufre solide, dur et transparent; en revenant à la température ordinaire, il a repris sa mollesse et son élasticité accoutumées (*Ann. der Chemie und Pharmacie*, tome XCII, page 237).

4. *Soufre insoluble produit sous l'action de la chaleur.* — En étudiant la solubilité des diverses espèces de soufre dans la sulfure de carbone, M. Ch. Sainte-Claire Deville, *loc. cit.*, a constaté que le soufre octaédrique se dissout intégralement, mais que les autres variétés laissent une partie insoluble plus ou moins considérable.

Ainsi les parties internes d'un canon de soufre contiennent jusqu'à 7 pour 100 de soufre insoluble; les parties externes n'en contiennent que 2,5 pour 100.

Le résidu du soufre prismatique n'atteint que les 0,055 du poids total; il est formé par les parties superficielles des cristaux. La fleur de soufre est formée de petites vésicules dont l'enveloppe est insoluble, mais l'intérieur soluble dans le sulfure de carbone; traitée par ce dissolvant, elle donne un résidu de 11 à 24 pour 100 du poids total.

Le résidu du soufre mou est beaucoup plus considérable que tous les précédents : il peut atteindre 80 pour 100.

On voit donc que toutes les variétés de soufre qui ont pris naissance sous l'action de la chaleur, contiennent du soufre insoluble dans le sulfure de carbone; elles en contiennent d'autant plus que le soufre a été porté à température plus élevée et que son refroidissement a été ensuite plus rapide.

La formation du soufre insoluble extrait du soufre mou a été l'objet d'un travail très étendu de la part de M. Berthelot. Voici les principaux résultats signalés par ce savant (*Ann. de chimie et de Physique* (3), tome XLIX, p. 476 et suivantes).

S'il n'a été porté qu'à 155° et même à 165°, le soufre ne reste pas élastique après avoir été coulé dans l'eau froide, et il ne contient que des traces de soufre insoluble; au contraire à 170° et aux températures plus élevées, il en contient une notable proportion. Ainsi à

170°	il en contient 25 centièmes.
105	 26
205	 29
205	 29
230	 30

M. Moitessier, *loc. cit.*, a étendu beaucoup ces déterminations; il trempait le soufre fondu dans l'éther saturé de soufre, et opérait en outre dans une atmosphère d'acide carbonique pour toutes les déterminations faites au-dessus de 250°, afin d'éviter l'inflammation du soufre.

Voici les résultats auxquels il est arrivé :

T.	Soufre insoluble en centièmes.
150. 0	0. 00
143. 0	0. 00
148. 6	2. 54

T.	Soufre insoluble en centièmes.
159. 9	7. 03
167. 4	14. 77
179. 4	22. 60
213. 5	27. 09
249. 9	26. 31
284. 9	29. 31
440. 0	30. 27

C'est avec ces nombres qu'a été construite la courbe BB' (fig. 5).

C'est donc vers 170° qu'il faut porter le soufre liquide, pour qu'après la trempe, il reste mou et contienne du soufre insoluble, c'est-à-dire aux températures où commence le changement d'état dont on a déjà décrit toutes les manifestations.

Ce fait a conduit M. Berthelot à penser que la transformation moléculaire du soufre soluble en soufre insoluble dans le sulfure de carbone, à la température ordinaire, n'était pas due à la trempe, mais qu'elle s'était effectuée avant le refroidissement brusque; c'est-à-dire pendant le changement d'état du soufre à 170°. Alors la trempe ne servirait qu'à assurer, à la température ordinaire, la permanence de l'état spécial que prend le soufre au-dessus de 170°.

Toutefois, cet état ne se conserve pas intégralement, puisque l'on ne retrouve dans le soufre mou que 30 pour 100 environ de soufre insoluble. Cela est dû, à ce que le soufre, en passant par les températures inférieures à 170°, repasse progressivement à l'état de soufre soluble. Dès lors, plus la trempe sera rapide, plus grande sera la proportion de soufre insoluble dans le soufre mou; c'est ce que confirment les expériences suivantes. En coulant le soufre dans l'eau sans précautions spéciales, le soufre mou ne contient guère plus de 30 pour 100 de soufre insoluble; réduit en filaments minces ou en granules très petits, il peut en renfermer 61 centièmes; trempé dans l'éther, il en contient jusqu'à 71 centièmes.

La proportion de soufre insoluble que le sulfure de carbone permet d'extraire du soufre mou diminue avec le temps; ainsi, d'après M. Berthelot, tel soufre mou, examiné immédiatement après la trempe contenait 85 centièmes de soufre insoluble; au bout d'un jour, 47 centièmes; au bout de deux jours 39 centièmes qui sont restés définitivement insolubles.

Le soufre insoluble repasse donc spontanément à l'état de soufre octaédrique, mais la transformation peut n'être pas complète. — M. Berthelot a indiqué le moyen d'empêcher cette rétrogradation. Il suffit de maintenir le soufre sous une couche d'acide nitrique fumant, ou mieux d'une dissolution d'acide sulfureux; on peut obtenir ainsi avec de l'acide nitrique 75 centièmes, avec l'acide sulfureux, 86 centièmes de soufre définitivement insoluble.

Non seulement l'acide sulfureux possède la propriété de conserver à la température ordinaire, le soufre à l'état insoluble, mais il peut produire la transformation moléculaire du soufre aux températures supérieures à son point de fusion (Berthelot, *Ann. de chimie et de physique* (4), tome I, page 392). Cette propriété explique la présence du soufre insoluble dans le soufre provenant de la décomposition d'une dissolution d'acide sulfureux, vers 170 degrés, en tube scellé; sans l'acide sulfu-

reux, le soufre insoluble formé à 170 degrés, repasserait entièrement, pendant le

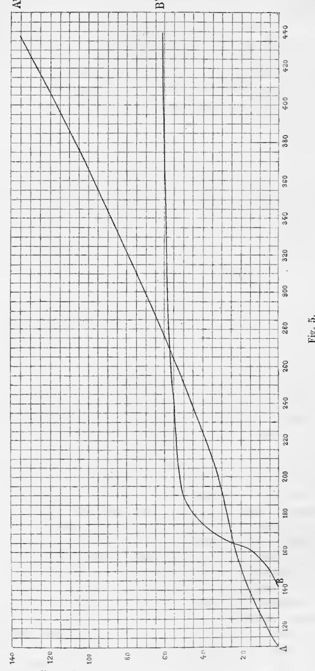


Fig. 5.

refroidissement, à l'état de soufre cristallisable.

L'enveloppe insoluble des vésicules de fleur de soufre, doit sa provenance, partie à la trempe, partie à l'action de l'atmosphère d'acide sulfureux au milieu de laquelle, il a pris naissance.

5. *Soufre insoluble produit sous l'action de la lumière.* (A. Lallemand, *Comptes rendus de l'Académie de Sciences*, tome LXX, page 182.) — Si on concentre au moyen d'une lentille, un faisceau de rayons solaires sur une dissolution concentrée de soufre dans le sulfure de carbone, on voit se former, au bout de quelques instants, une tache jaunâtre de soufre insoluble à l'endroit où le faisceau pénètre dans la solution; la tache s'étend rapidement sur tout le trajet du faisceau lumineux.

Le spectre de la lumière émergente est privé de tous les rayons compris entre les raies G et H, ainsi que des ultra-violets; ce sont donc les rayons chimiques qui produisent, dans cette circonstance, la transformation moléculaire du soufre.

La lumière produit la même transformation sur le soufre fondu; ainsi, en abandonnant à un refroidissement très lent du soufre liquide exposé au soleil, sa surface se trouve recouverte, après solidification, d'une mince couche de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. Rien de pareil avec le soufre solide; la lumière n'agit donc que sur le soufre en fusion ou en dissolution (Berthelot, *Annales de chimie et de physique* (4), tome XXVI, page 462).

Transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique. — Le soufre insoluble à froid dans le sulfure de carbone, l'est égalment à la température d'ébullition de ce dissolvant; l'alcool absolu le dissout à chaud. Exposé pendant plusieurs heures, dans un ballon fermé, à l'action de la vapeur d'eau bouillante, il se transforme en soufre octaédrique sans cesser d'être solide; il était d'abord opaque et floconneux, il devient grenu, transparent, diminue de volume, acquiert la densité 2,07 du soufre octaédrique et se dissout intégralement dans le sulfure de carbone; l'examen dans la lumière polarisée met en évidence sa structure cristalline (Ch. Sainte Claire Deville, *Annales de chimie et de physique*, (3), tome XLVII, page 107).

R. Weber a montré qu'à la température de 100 degrés, le soufre insoluble provenant du soufre mou dégage une quantité de chaleur suffisante pour élever sa température de 4 à 6 degrés; le soufre insoluble extrait de la fleur de soufre se transforme aussi dans les mêmes conditions, mais trop lentement pour qu'on pnisse constater le dégagement de chaleur qui l'accompagne vraisemblablement (Weber, *Annales de chimie et de physique* (5), tome LV, page 125).

M. Berthelot a publié en même temps que M. Weber des résultats d'expériences beaucoup plus étendus sur le même sujet; *même recueil*, page 214. Ayant consaté la lenteur de la transformation à 100 degrés, il l'a étudiée aux environs de 110°, où elle est notablement plus rapide; il a constaté que les divers soufres insolubles portés à 111-112 degrés, se changent en soufre ordinaire au bout d'un intervalle de temps variable suivant chaque variété, et que cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur capable de ramollir la masse et de la fondre partiellement. Cette quantité de chaleur est donc un peu inférieure à la chaleur de fusion, 9,4 calories, déterminée par Person.

Toutefois, ce résultat n'est pas applicable à la transformation qui se produit à la température ordinaire sous l'action de la lumière. Ce cas peut être considéré comme élucidé par l'étude de la transformation que produit une dissolution d'acide sulfhydrique sur le soufre insoluble. (Berthelot, *Annales de chimie et de physique* (4), tome XXVI, page 462 et suivantes.)

Mis au contact d'une dissolution d'acide sulfhydrique, le soufre insoluble blanchit peu à peu et tombe en flocons au fond de la dissolution. Une partie d'acide sulfhydrique peut transformer ainsi plus de 30 parties de soufre insoluble. On accélère la transformation en ajoutant à l'acide sulfhydrique $\frac{1}{10}$ d'alcool : elle est alors assez rapide pour qu'on puisse constater et mesurer le dégagement de chaleur qui l'accompagne.

1 gramme de soufre insoluble dégage à 18°,5 . . . . 2,7 calories

Mais le soufre ainsi transformé n'est pas identique au soufre octaédrique. En effet :

La chaleur de dissolution du soufre octaédrique est . . .	12,8	calories
— du soufre transformé	15,4	»
Différence	2,6	»

Donc, pour repasser à l'état de soufre octaédrique, le soufre transformé absorbe 2,6 calories ; on en conclut qu'à la température de l'expérience, le soufre insoluble se transforme en soufre octaédrique sans dégagement ni absorption de chaleur.

Il résulte encore des nombres ci-dessus qu'un gramme de soufre octaédrique dissous, en se transformant en soufre insoluble sous l'action de la lumière solaire, dégage 12,8 calories.

Températures de solidification des différentes variétés de soufre. — Mettant à profit le procédé d'une remarquable précision qu'il avait fait connaître pour déterminer la température de solidification des liquides, M. Gernez a élucidé les diverses particularités que présente le changement d'état du soufre. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXXII, p. 1151.)

1° *Soufre insoluble.* — Cette variété se solidifie à 114°,3, quelle que soit la température à laquelle elle ait été portée à l'état liquide.

2° *Soufre octaédrique.* — Porté à. . .	121°, ce soufre se solidifie à	117°,4
—	144°	113°,4
—	170°, maximum de viscosité	112°
—	200°—440°, ...	114°,4

On peut remarquer que le point de solidification du soufre octaédrique porté à 170 degrés, est inférieur de plus de 5 degrés au point de solidification du soufre porté seulement à 121 degrés, et de plus de 2 degrés à celui du soufre insoluble. Mais, à 170 degrés, on a affaire, d'après M. Berthelot, à un mélange de ces deux variétés. On peut se rendre compte de cette particularité, si on assimile un tel mélange aux alliages qui sont plus fusibles que chacun des métaux qui entrent dans leur constitution.

Soufre prismatique. — Sa température de solidification dépend de son état antérieur.

1° S'il provient du soufre insoluble, il se solidifie comme lui à 114°,5 ;

2° S'il provient du soufre octaédrique, son point de solidification dépend de la température à laquelle on l'a porté. Donnons un exemple : on sait que le soufre octaédrique, chauffé à 170° cristallise à 112°,2 ; si on porte ensuite à 120° seulement le soufre prismatique qui en résulte, celui-ci se solidifiera à une température un peu supérieure à 112°,2 ; mais après qu'on l'aura porté plusieurs fois à 120°, en le faisant cristalliser chaque fois, son point de solidification, qui s'est élevé progressivement, atteindra 117°,4.

Il en résulte que les cristaux primatiques de soufre ne peuvent être considérés comme ayant des propriétés identiques, puisque leur point de solidification dépend de la température à laquelle ils ont portés antérieurement.

« Il faut sans doute, dit M. Gernez (*Journal de physique*, tome V, p. 215), attribuer les différences observées à l'existence d'une certaine quantité de soufre insoluble mélangée au soufre soluble, en proportions qui dépendent de la température à laquelle on a chauffé le corps soumis à l'expérience, et qui diminuent à mesure qu'on l'expose à un plus grand nombre de fusions et solidifications successives, aux plus basses températures possibles. »

Ces expériences montrent aussi combien sont tenaces les modifications qui résultent de la trempe ou des conditions de refroidissement du soufre, car il faut une série de fusions et de cristallisations pour les faire disparaître.

Le soufre mou, le soufre en fleurs et le soufre en canon conduisent à des résultats intermédiaires entre ceux que présentent le soufre insoluble et le soufre octaédrique qui entrent tous deux dans leur constitution.

On comprend maintenant la diversité des nombres obtenus par les différents expérimentateurs qui ont essayé de déterminer le point de fusion du soufre.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DU SOUFRE.

Le soufre se combine directement à la plupart des corps simples. Il brûle dans l'oxygène sec en donnant de l'acide sulfureux, $S + 2O = SO^2$. En réalité, la réaction est plus complexe que ne l'indique cette formule ; il se forme, en même temps que l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique anhydre et même de l'acide persulfurique, ainsi que l'a signalé M. Schützenberger. Pour le montrer, il suffit d'introduire dans un flacon plein d'oxygène sec un creuset contenant du soufre enflammé ; on voit se développer, tout autour du creuset, des fumées blanches d'acide sulfurique anhydre qui se condensent sur les parois du flacon lorsque la combustion est terminée. Si l'oxygène n'est pas sec, l'acide sulfurique anhydre se change en acide sulfurique ordinaire $SO^3 + HO = SO^3HO$.

Les nombres trouvés pour la chaleur de formation de l'acide sulfureux sont très différents :

S (octaédrique) $+ 2O = SO^2$, dégage	41,6	Dulong.
	41,1	Hess.
	35,6	Fabre et Silbermann.
	36,9	Andrews.
	35,54	Thomsen.
	34,63	Berthelot.

Ces écarts proviennent de ce que, dans la combustion du soufre, on n a pas tenu compte de tout l'acide sulfurique formé (Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, tome XXXV, page 545).

Ainsi, dans un essai fait en brûlant $0^{gr},800$, M. Berthelot a trouvé que $0^{g},019$ de soufre étaient changé en acide sulfurique réparti comme il suit :

Acide gazeux condensé dans la liqueur.	0,0155
Acide gazeux entraîné par les fumées.	0,0010
Acide condensé dans la chambre à combustion .	0,0027
	0,0190

En tenant compte de tout l'acide sulfurique formé, M. Berthelot a trouvé 34,65 pour le soufre octaédrique et insoluble, et 34,65 + 0,04 pour le soufre prismatique; 0,04 étant la chaleur de transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique (Mitscherlich).

Le soufre s'enflamme dans l'air à 250°, mais il peut se combiner à l'oxygène à plus basse température, ainsi à 200° il est phosphorescent, et la phosphorescence dépend, comme pour le phosphore, de la pression de l'oxygène (Joubert).

Le soufre se combine directement à l'hydrogène en donnant de l'acide sulfhydrique dans différentes circonstances.

1° En faisant passer de l'hydrogène sec sur de la vapeur de soufre, ou en volatilisant du soufre au moyen de l'étincelle d'induction dans une atmosphère d'hydrogène.

2° En faisant passer sur de la ponce portée au rouge, de la vapeur de soufre mélangée à l'hydrogène ou à la vapeur d'eau.

3° L'hydrogène et le sulfure de carbone, au contact de la mousse de platine, donnent du charbon et de l'acide sulfhydrique; à 100°, en vase clos, la vapeur d'eau et le sulfure de carbone donnent de l'acide sulfhydrique et de l'acide carbonique.

4° L'hydrogène sulfuré prend encore naissance par l'action de l'hydrogène produit avec l'acide chlorhydrique et l'aluminium, le fer ou le zinc, sur du soufre mis en suspension dans le liquide (Cloëz); le soufre insoluble paraît donner plus de gaz que le soufre soluble.

5° Quand on chauffe du soufre avec du suif ou de la paraffine, on produit un abondant dégagement de gaz sulfuré, lequel cesse entièrement quand le mélange revient à la température ordinaire; c'est une réaction qu'on a proposée pour la préparation de l'acide sulfhydrique.

Chaleur de formation de HS = 17	gazeux	2,5.	(S solide)
	dissous	4,6.	

Si l'on fait passer un courant de chlore sec sur du soufre et si l'on distille le produit avant que tout le soufre ait disparu, on obtient un liquide jaune, bouillant à 136°, dont la formule est S^4Cl^2.

Si, au contraire, on fait passer du chlore sec sur du soufre jusqu'à refus, le liquide prend une teinte rouge, et la quantité de chlore fixé dépend de la température.

A 10°, la composition du liquide rouge correspond à S^2Cl^2,
A — 22° — — — S^2Cl^4.

L'existence de ces deux chlorures est d'ailleurs contestée.

Avec le phosphore la combinaison est souvent accompagnée de violentes explosions. Les sulfures de phosphore qui se forment ainsi directement sont :

Le sous-sulfure.. Ph^2S

Le sulfure hypophosphoreux.............................. Ph^2S^2

correspondant à l'acide hypophosphoreux encore inconnu.

Le sesquisulfure de phosphore........................... Ph^2S^3

qui ne peut s'obtenir qu'avec le phosphore rouge (Lemoine).

Le sulfure phosphoreux.................................. PhS

correspondant à PhO^3 et qui peut se préparer par l'action du soufre sur les sulfures précédents.

Le sulfure phosphorique................................. PhS^5

correspondant à PhO^5.

Le persulfure de phosphore.............................. PhS^{12}

résultant de l'action du soufre sur PhS^5.

Si l'on fait passer un courant de vapeur de soufre sur du charbon porté au rouge on obtient du sulfure de carbone CS^2.

Le sulfure de bore BoS^3 s'obtient également par l'action directe de la vapeur de soufre sur le bore.

Le soufre sec n'agit sur aucun métal à la température ordinaire, mais, à une température plus ou moins élevée, il se combine avec presque tous les métaux, souvent avec dégagement de chaleur et de lumière. Si l'on projette de la planure de cuivre dans un ballon contenant du soufre en ébullition, le cuivre devient incandescent par suite de la chaleur dégagée dans la formation du sulfure de cuivre. L'action est encore très énergique avec le mercure et peut être accompagnée d'une explosion due à la vaporisation instantanée du sulfure de mercure.

Lorsque le soufre est humide, la combinaison avec un métal peut se former à la température ordinaire. Si dans une fiole, munie d'un tube abducteur, on introduit un mélange, humecté d'eau, de 2 parties de limaille de fer pour 1 partie de fleur de soufre, le mélange s'échauffe et noircit ; il se dégage du tube abducteur des torrents de vapeur d'eau et il reste dans le ballon du sulfure de fer hydraté (volcan de Lémeri).

Les métaux avec lesquels le soufre se combine difficilement sont l'aluminium, l'or, le platine, le rhodium, l'iridium et le ruthénium.

FORMATION DES SULFURES MÉTALLIQUES.

NOMS.	COMPOSANTS.	ÉQUIVALENTS.	CHALEUR DÉGAGÉE le composé étant solide	dissous	AUTEURS.
Sulfure de potassium. . . .	K + S	55,1	+55,1	+51,2	Thomsen, Sabatier.
Polysulfure de potassium.	KS + S^5	103,1	+6,2	+2,6[1]	Sabatier.
Sulfhydrate de potassium.	KS + HS gaz	72,1	+9,5	+3,9[1]	id.
Sulfure de sodium.	Na + S	39,0	+44,2	+51,6	Thomsen, Sabatier.
Polysulfure de sodium . . .	NaS + S^5	87	+5,1	+2,5[1]	Sabatier.
Sulfhydrate de sodium. .	NaS + HS gaz	56	+9,5	+3,9[1]	id.
Sulfure d'ammonium	Az + H^4 + S	34	»	+28,4	Berthelot.
Polysulfure d'ammonium.	AzH^3 + HS + S^3	82	20,0	»	Sabatier.
id. id.	AzH^3 + HS + S^4	98	+20,2	+2,0[1]	id.
id. id.	AzH^3 + HS + S^7	146	+20,5	»	id.
Sulfhydrate d'ammonium.	AzH^4S + HS	51	»	+3,0[1]	Berthelot.
Sulfure de lithium	Li + S	23	»	+57,6	Thomsen.
Sulfure de strontium	Sr + S	29,8	+47,6	+55,0	Sabatier.
id. de calcium	Ca + S	36	+46,0	+49,0	id.
id. de magnésium. . .	Mg + S	28	+39,8	»	id.
id. d'aluminium. . .	Al^2 + S^3	75	+62,2	»	id.
id. de manganèse . . .	Mn + S	43,5	+22,6	»	Berthelot.
id. de fer.	Fe + S	44	+11,9	»	id.
id. de zinc.	Zn + S	48,5	+21,5	»	id.
id. de cadmium. . . .	Cd + S	72	+17,0	»	Thomsen.
id. de cobalt.	Co + S	45,5	+10,9	»	id.
id. de nickel	Ni + S	45,5	+9,7	»	id.
id. de plomb	Pb + S	119,5	+8,9	»	Berthelot.
id. de thallium	Tl + S	220	+10,8	»	Thomsen.
id. de cuivre (proto).	Cu^2 + S	79	+10,1	»	id.
id. de cuivre	Cu + S	47,5	+5,1	»	id.
id. de mercure	Hg + S	116	+9,9	»	Berthelot.
id. d'argent	Ag + S	124	+1,5	»	id.

Ces nombres se rapportent au soufre solide; pour passer au soufre gazeux, il suffirait d'y ajouter + 1,3.

Les sulfures solides métalliques, à partir du manganèse, sont ici les sulfures précipités, aucune expérience n'ayant été faite sur les sulfures cristallisés (Berthelot, *Annuaire du bureau des Longitudes*, 1882).

Le soufre se dissout dans les alcalis en donnant des hyposulfites et des sulfhydrates ou bien des polysulfures

$$2(KO,HO) + 4S = KS,HS + KO.S^2O^2 + HO,$$
$$KS,HS + 4S = KS^5 + HS.$$

Il réduit l'acide sulfurique en acide sulfureux

$$2(SO^3,HO) + S = 3SO^2 + 2HO.$$

L'acide carbonique au contact du soufre bouillant donne de l'oxysulfure de carbone.

$$2CO^2 + 3S = 2COS + SO^2.$$

1. Composants dissous.

On peut encore obtenir ce même composé en volatilisant le soufre au moyen de l'étincelle d'induction dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'oxyde de carbone

$$2CO^2 + 3S = 2COS + SO^2,$$
$$CO + S = COS.$$

(Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXIX, page 56).

L'acide azotique attaque le soufre et le transforme en acide sulfurique, mais les différentes variétés de soufre ne se comportent pas de la même manière vis-à-vis de ce dissolvant. Le soufre octaédrique, réduit en poudre fine, est à peine attaqué par l'acide nitrique à l'ébullition; au contraire, le soufre insoluble est attaqué avec violence au-dessous de 80° ; la réaction est aussi vive que celle du phosphore rouge.

La fleur de soufre, qui est un mélange de soufre cristallisable et de soufre insoluble est attaquée avec vivacité vers 80°; mais la réaction cesse dès que ce dernier a disparu; le soufre qu'on obtient en attaquant les sulfures par l'acide nitrique se comporte comme la fleur de soufre; il produit tout d'abord un vif dégagement de vapeurs rutilantes, mais il laisse un résidu qu'il est presque impossible de dissoudre par une ébullition prolongée avec l'acide nitrique.

Pour que ces expériences comparatives soient probantes, il faut que les deux variétés de soufre soumises à l'action de l'acide nitrique aient le même degré de cohésion ; on y arrive en soumettant du soufre insoluble à l'action de l'acide sulfhydrique à froid ; on a vu plus haut que le soufre devient alors soluble dans le sulfure de carbone; il reste en poudre impalpable comme le soufre insoluble dont il dérive; mais, tandis que les 99 centièmes du premier sont solubles dans l'acide nitrique, le second ne cède à cet acide que les 3 centièmes de son poids. (Péan de Saint-Gilles. *Ann. de chimie et de physique* (3), tome LIV, page 49.)

Équivalent du soufre. — Pour déterminer l'équivalent du soufre, M. Dumas a cherché par l'expérience le poids du soufre nécessaire pour convertir en sulfure un poids déterminé d'argent.

L'argent était placé dans un tube incliné contenant le soufre, qui, après avoir été fondu, était dirigé en vapeur sur l'argent chauffé au rouge. L'argent brûle dans le soufre gazeux et se convertit en sulfure d'argent. Pour le débarrasser de l'excès de soufre, on fait bouillir celui-ci, tout en dirigeant à travers le tube un courant d'acide carbonique sec; enfin on fait le vide dans le tube et on le pèse. L'équivalent de l'argent ayant été fixé à 108 par des expériences précises, on déduit en toute rigueur par cette méthode l'équivalent du soufre

				Équivalents.
9,9393	d'argent prennent	1,473	de soufre	16,006
9,962	»	1,4755	»	15,998
30,637	»	4,546	»	16,025
30,936	»	4,586	»	16,010
30,720	»	4,554	»	16,010
112,1945		16,6345		80,049
			Moyenne.	16,0098

L'équivalent du soufre est donc égal à 16. (*Annales de chimie et de physique* (3), tome LV, page 146.)

EXTRACTION DU SOUFRE.

Le soufre consommé dans les arts et dans l'industrie provient en grande partie du soufre que l'on rencontre dans la nature à l'état natif. Les sulfures naturels, tels que les pyrites et la blende n'en fournissent qu'une faible proportion. Quant aux sulfates, tels que le gypse, l'anhydrite, etc., ils n'ont été traités qu'exceptionnellement pour l'extraction du soufre.

Les dépôts de soufre natif peuvent être divisés en deux classes :

1° Ceux qui ont pris naissance dans le voisinage des volcans et dont on peut encore suivre la formation près des volcans en activité : ce sont les solfatares;

2° Les dépôts appartenant aux terrains tertiaires, d'origine non volcanique, et dont la formation est terminée depuis longtemps; ils sont de beaucoup les plus nombreux et les plus importants.

Soufre des solfatares. — A la solfatare de Pouzzoles, M. de Luca a constaté que les gaz qui s'échappent de la grande fumerolle sont formés d'acide carbonique, d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux disséminés dans une grande proportion de vapeur d'eau. (*Annales de chimie et de physique* (4), tome XXVI, page 289.)

La fumerolle de Krisuvick en Islande a, d'après Bunsen, la composition suivante :

Vapeur d'eau	82.50
Acide carbonique. . . .	15.47
Acide sulfhydrique . . .	1.17
Hydrogène.	0.76
Azote.	0.50
	100.00

Elle dégage en vingt-quatre heures 225 kilogrammes d'acide sulfhydrique et 12 kilogrammes d'hydrogène.

L'acide sulfureux n'a pas été dosé à l'état gazeux, mais Bunsen a constaté sa présence dans les eaux condensées autour des sources gazeuses (*Annales de chimie et de physique* (3), tome XXXVIII, page 264).

On voit donc que dans le voisinage des volcans presque éteints, comme ceux qu'on rencontre fréquemment en Italie et en Islande, le soufre se dégage des profondeurs du sol à l'état de gaz acides sulfureux ou sulfhydrique, accompagnés d'acide carbonique, d'azote, d'hydrogène et surtout de vapeur d'eau en forte proportion.

La combustion de l'hydrogène sulfuré par l'oxygène de l'air forme du soufre ou de l'acide sulfureux :

$$HS + O = HO + S,$$
$$HS + 3O = HO + SO^2.$$

Mais les acides sulfureux et sulfhydrique, dans le voisinage du sol humide, se décomposent mutuellement et donnent du soufre et de l'eau :

$$2HS + SO^2 = 3S + 2HO.$$

Dans certaines localités, voisines des volcans en activité, la formation des dépôts sulfurifères est due à la vapeur de soufre elle-même ; en se condensant au milieu des roches poreuses, cette vapeur donne naissance à des géodes ou à des amas cristallins; dans des parties plus chaudes se forment des poches contenant du soufre liquide; quelquefois, la vapeur de soufre arrive au contact de l'air où elle s'enflamme.

Le soufre de ces émanations volcaniques renferme fréquemment de l'arsenic et du sélénium.

Les solfatares sont exploitées en quelques endroits, mais la quantité de soufre qu'elles livrent au commerce est peu considérable.

Dépôts des terrains tertiaires. — Ces dépôts, de formation ancienne, se rencontrent dans les couches inférieures des terrains tertiaires, au-dessus de la craie; le soufre s'y trouve généralement disséminé dans des couches de marne fréquemment imprégnées de gypse. On les exploite dans les districts de Cracovie, à Radaboj en Croatie, en Espagne dans les provinces d'Aragon, de Murcie, de Valence et d'Andalousie, en France près d'Apt (Vaucluse).

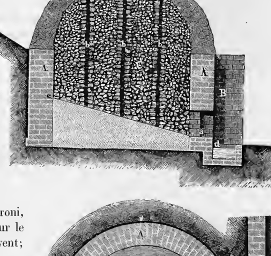
L'Italie possède de pareils dépôts dans les Romagnes; ils y forment des couches de 1 mètre à 9 mètres d'épaisseur sur une longueur de plus de 30 kilom. Mais les plus importants sont ceux de la Sicile; ils fournissent annuellement plus de 200 000 tonnes de soufre, c'est-à-dire les $\frac{9}{10}$ de ce que consomme l'industrie. Ce sont ceux dont nous nous occuperons spécialement.

Mines de soufre de la Sicile. — Le soufre, mélangé à des matières bitumineuses s'est déposé fort irrégulièrement dans des couches de calcaires, de marnes et de gypse contenant aussi du sel gemme; dans les marnes, il est aggloméré en masses sphériques; dans le calcaire et le gypse, on le rencontre quelquefois à l'état cristallin, mais le plus souvent il possède une consistance molle, (soufre saponaire). L'épaisseur des couches sulfurifères est de 5 à 30 mètres; on les rencontre sur presque toute la surface de l'île; elles sont exploitées en plus de 300 points par plus de 15 000 ouvriers.

Exploitation du minerai. — Elle se fait par des galeries en forme d'escaliers, soutenues de loin en loin par des piliers abandonnés; elles s'enfoncent quelquefois à une profondeur de 150 mètres. Le minerai détaché au moyen du pic est remonté par des enfants jusqu'au niveau du sol; sa teneur varie dans de grandes proportions; on le traite souvent pour en retirer le soufre alors qu'il n'en contient que de 6 à 8 pour 100; les minerais de bonne qualité contiennent de 15 à 25 pour 100 de soufre; certaines parties peuvent en contenir exceptionnellement de 70 à 80 pour 100.

Extraction du soufre. — En Sicile, la séparation du soufre de sa gangue ne peut se faire économiquement qu'à proximité des mines à cause du mauvais état des routes et de la rareté des moyens de transport. Le moyen le plus fréquemment employé consiste à porter le minerai à la température de fusion du soufre ou un

peu au delà; la plus grande partie du soufre liquéfié se sépare de sa gangue; néanmoins celle-ci en retient toujours une notable proportion dans ses interstices ; en outre, le soufre reste souillé de toutes les matières bitumineuses et autres qu'il a dissoutes ou entraînées avec lui.



L'absence de combustible oblige à brûler une partie du soufre contenu dans le minerai pour obtenir la chaleur nécessaire à la fusion du reste; ce procédé rappelle la fabrication du charbon de bois par le procédé des meules.

Les meules de minerais de soufre, appelées calcaroni, sont généralement établies sur le flanc d'une colline abritée du vent; elles sont construites dans une excavation circulaire, pouvant avoir jusqu'à 8 à 10 mètres de diamètre, entourée d'un mur en maçonnerie A, de 5 mètres de hauteur environ (fig. 6). La sole, également en maçonnerie, est formée de deux plans inclinés réunis par une rigole *ea* fortement inclinée de *e* en *a*.

A l'extrémité *a* de cette rigole, le mur d'enceinte est percé d'une ouverture de 1^{m},50 de hauteur et de 0^{m},25 de largeur environ; c'est la *morte* qui sert à l'écoulement du soufre dans la cuvette *d;* elle est abritée par un hangar couvert.

Fig. 6.

Pour construire la meule, les ouvriers disposent sur la sole les morceaux de minerai les plus gros et les plus résistants, en ménageant entre eux des interstices ; avec des blocs à peu près stériles, ils construisent une voûte près de la morte, pour éviter une trop grande élévation de température dans cette région; la meule se construit avec des morceaux de minerais de plus en plus petits, parmi lesquels on ménage des coulées verticales *b* assez régulièrement espacées; elle s'arrondit au-dessus du mur d'enceinte; on la couvre avec du minerai en poudre et du poussier provenant des opérations précédentes.

Pour allumer le soufre, après avoir bouché hermétiquement la morte au moyen d'un limon argileux recouvert de plâtre, on projette dans les canaux verticaux *b* de

petits paquets enflammés d'herbe sèche enduite de soufre. Quand le feu s'est communiqué au minerai, on bouche les ouvertures des canaux *b*, et on règle la marche de la combustion en augmentant ou diminuant l'épaisseur de la couverture.

La conduite de cette opération est assez difficile, car il faut qu'au travers de cette ouverture s'échappe l'acide sulfureux, et que l'air qui sert à la formation de cet acide puisse pénétrer. Il faut reconnaître que les précautions nécessaires pour que la fusion soit bien régulière sont rarement prises; il n'est pas rare qu'une meule s'éteigne, qu'une autre brûle complètement, qu'une troisième bouillonne et déborde.

La combustion du soufre se propage de haut en bas, et le soufre fondu descend au travers des interstices du minerai en les échauffant progressivement; quand les parties inférieures de la meule sont suffisamment chaudes, le soufre liquide se rassemble près de la morte; les ouvriers apprécient la hauteur du liquide accumulé en débouchant de petites ouvertures ménagées dans la paroi et fermées avec des tampons d'argile pendant l'opération; en perçant cette paroi à sa partie inférieure, ils recueillent le soufre dans des formes en bois, humectées d'eau, ayant la forme de pyramides tronquées; les pains de soufre de 55 à 60 kilog. ainsi obtenus sont expédiés en France pour le raffinage.

Les dimensions des calcaroni varient dans de grandes proportions; ils contiennent de 100 à 2000 mètres cubes de minerai; dans les endroits où on brûle le soufre pendant toute l'année, ils ont des dimensions assez modestes; mais là où on ne peut travailler que pendant quatre ou cinq mois, du mois d'août au mois de janvier, il faut pendant ce temps traiter tout le minerai extrait pendant l'année; on fait alors des calcaroni de 2000 mètres cubes qui exigent quatre mois avant d'être entièrement démolis.

Le procédé des calcaroni est le plus expéditif et le moins coûteux pour le traitement des minerais de soufre ; il présente cependant de grands inconvénients.

Il faut compter 25 à 30 pour 100 de soufre perdu par la combustion, y ajouter tout le soufre qui, quoique liquide n'a pu s'écouler à travers la gangue. En outre, les calcaroni dégagent dans l'atmosphère des torrents d'acide sulfureux qui exercent une action très nuisible sur les récoltes et sur la santé des ouvriers ; ils ne peuvent être employés que pour des minerais riches ; enfin si le minerai renferme des matières bitumineuses, ils fournissent du soufre brun renfermant quelquefois 1 à 2 pour 100 de bitume que la température peu élevée du calcarone n'a pu détruire.

La méthode suivante permet d'éviter ces deux inconvénients.

EXTRACTION DU SOUFRE PAR SUBLIMATION.

Cette méthode est connue depuis longtemps dans les Romagnes où l'on traite beaucoup de minerais pauvres en soufre; mais comme elle nécessite l'emploi d'un combustible autre que le soufre elle est inconnue en Sicile.

Des pots en terre *a* (fig. 7), fermés par un couvercle *b*, placés sur deux rangs dans un fourneau, dit de galère, contiennent le minerai sulfuré; ils communiquent par des tubes *c* avec des pots *d* de même forme placés à l'extérieur du fourneau; ils reçoivent la chaleur d'un foyer dont la flamme les enveloppe de toutes parts.

Le soufre s'échappe en vapeur du minerai et se condense à l'état liquide dans les pots *d* : en ouvrant les robinets *e* on le recueille dans les formes.

Aujourd'hui les pots *a* sont remplacés par une batterie de six cornues en fonte disposées sur deux rangs et chauffées par un foyer placé au-dessous d'elles. Ces cornues se chargent par une ouverture pratiquée sur leur col, fermée hermétiquement par un couvercle pendant la distillation. Le soufre vient se condenser dans un récipient sur lequel coule constamment un mince filet d'eau froide; il s'écoule de là dans un bassin ouvert à la base du récipient; un ouvrier le puise au moyen d'une cuiller et le coule dans des formes (fig. 8).



Fig. 7.

Il convient de signaler maintenant les différents autres procédés mis en usage dans ces dernières années pour la fusion du soufre.

Dans le four Hirzel, le minerai est chauffé en vase clos par un combustible autre

Fig. 8.

que le soufre; le rendement est supérieur à celui des calcaroni, mais le prix de revient du soufre est augmenté de 20 pour 100.

L'ingénieur anglais Gill a essayé de foudre le soufre au moyen de l'air désoxygéné par son passage dans un foyer; ces essais ont été vite abandonnés.

M. Condy-Bollmann a installé à Bagnoli, près de Naples, des appareils dans lesquels les minerais de soufre sont soumis en vases clos à un lavage méthodique par

le sulfure de carbone ; ce dissolvant est régénéré après chaque lavage par une simple distillation ; c'est une méthode qui n'est pas complètement abandonnée.

Enfin, dans les fours Thomas, on soumet les minerais à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à 125°. — C'est la méthode qui a donné le meilleur rendement. Aucun de ces procédés n'a pu réussir jusqu'ici à remplacer le calcarone. Celui-ci est certainement très défectueux, mais parce qu'on peut l'établir à proximité des ouvertures par où on retire le minerai, il supprime les frais de manutention dans des pays où ils sont très élevés ; c'est encore le plus économique.

RAFFINAGE DU SOUFRE.

Les matières étrangères que renferme le soufre séparé de sa gangue par la méthode des calcaroni, en proscrivent l'emploi pour la fabrication de la poudre, pour celles des allumettes et de la plupart des produits chimiques sulfurés. Mais une simple distillation suffit pour séparer le soufre des impuretés qu'il renferme. On dirige en outre cette opération en vue d'amener le soufre à l'un ou l'autre des deux états sous lesquels il est livré au commerce : soufre en fleur ou en canons.

Le raffinage du soufre s'exécute à Marseille dans un grand nombre d'usines qui toutes emploient l'appareil construit par Lamy en 1844 ou cet appareil modifié par Déjardin pour les raffineries de soufre de l'État.

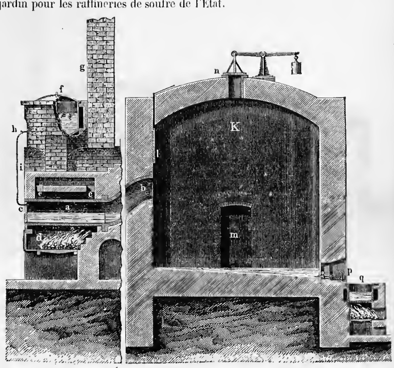


Fig. 9.

Appareil Lamy (fig. 9). — Le soufre est porté dans un réchauffeur *f* à sa tem-

pérature de fusion ; de là il s'écoule par des conduits *h i c* dans des cornues cylindriques en fonte de 1m,50 de longueur et 0m,50 de diamètre, fermées à leur partie antérieure par un couvercle mobile *c* et communiquant par un tube coudé *b* avec la chambre de condensation K. Ces cornues reçoivent directement la chaleur d'un foyer *d* dont les gaz viennent circuler autour du réchauffeur avant de se rendre à la cheminée.

La vapeur de soufre, en sortant de la cornue *a*, arrive dans la chambre K au contact de l'air froid et s'y condense. Pour avoir de la fleur de soufre, on baisse la trappe *l* avant que la température de la chambre soit arrivée à 111°; la vapeur de soufre se condense alors en poussière ténue. A l'aide de la soupape *n* et de la porte *m*. on peut à volonté refroidir l'air de la chambre entre deux opérations consécutives. Si on laisse la trappe *l* assez longtemps ouverte pour que la température des parois atteigne 111°, le soufre fond et coule sur la sole inclinée de la chambre. En ouvrant la bonde *op*, on le recueille dans un récipient *q* installé au-dessus d'un foyer.

Cet appareil présente deux inconvénients : 1° Les résidus qu'on extrait du réchauffeur sont mal dépouillés de soufre ; 2° la porte *c* des cornues ne ferme jamais hermétiquement ; de là perte de soufre en vapeur.

Appareil Déjardin (fig. 10). Le réchauffeur A communique avec la cornue B, par une large tubulure commandée par le tampon *b*. Un tuyau en fonte D, muni d'une valve *e* met la chaudière en communication avec la chambre de condensation. Les résidus arrivent alors dans la cornue où s'effectue la distillation du soufre; ils peuvent donc être intégralement dépouillés; on les enlève par l'orifice F pour les faire tomber par le conduit F dans la citerne G. De plus, cet appareil ne présente aucun joint dans la partie chauffée.

Fabrication des canons de soufre. — Le soufre raffiné est livré au commerce sous forme de cylindres connus sous le nom de canons. Pour l'obtenir sous cette forme, on le coule à l'état liquide dans des moules en bois de forme légèrement conique, (fig. 11), fermés à leur extrémité inférieure par un bouchon en bois; en frappant sur cette extrémité, le canon de soufre solidifié se détache du moule.

Ces moules sont disposés en grand nombre dans une cuve en bois ; pleine d'eau, mobile autour de son axe (fig. 11).

On se sert aujourd'hui de préférence de l'appareil suivant : (fig. 12 et 13).

Le souffre versé à l'état liquide sur une table garnie de rebords, pénètre et se solidifie dans des cylindres creux *d* formés de deux parties fortement serrées l'une contre l'autre; il suffit de desserrer la vis *g* pour mettre tous les canons en liberté.

Extraction du soufre des pyrites. — En Saxe et en Bohème, on calcine la pyrite de fer en vase clos pour obtenir du soufre. La pyrite FeS^2 contient 53 pour 100 de soufre; elle peut en abandonner la moitié sous l'action de la chaleur. L'opération s'effectue dans des cornues en terre cuite à section circulaire placées horizontalement au nombre de 12 ou 24 dans un fourneau de galère (fig. 14); un tuyau adapté à l'extrémité de chacune des cornues conduit le soufre dans un réservoir contenant de l'eau où il se condense. On arrête la distillation quand la pyrite a abandonné 14 ou 15 pour 100 de soufre afin d'avoir un résidu de sulfure de fer

pulvérulent. Pour recueillir plus de soufre, on serait obligé de chauffer très fortement la pyrite, mais alors le résidu, en fondant, détruirait les cornues. Le sul-

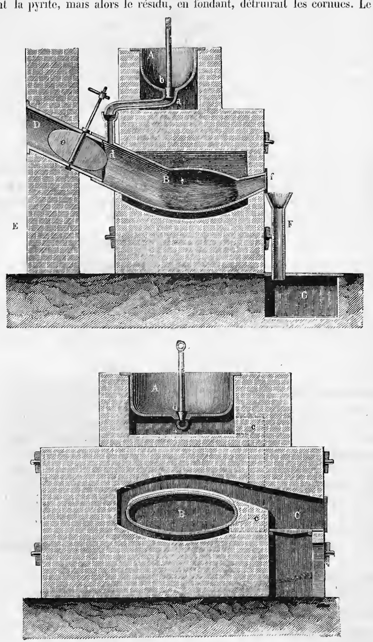


Fig. 10.

fure de fer retiré des cornues, mis en tas et humecté, s'oxyde et se transforme en sulfate de fer.

L'épuration chimique du gaz de l'éclairage est aussi une source importante de soufre; on sait que l'acide sulfhydrique contenu dans le gaz brut est arrêté par de l'hydrate ferrique disséminé avec du sulfate de chaux dans de la sciure de bois. Il en résulte un sulfure de fer qui, lorsque la masse est exposée à l'air se transforme en oxyde avec dépôt de soufre :

$$Fe^2O^3 + 3HS = Fe^2S^3 + 3HO,$$
$$Fe^2S^3 + O^3 = Fe^2O^3 + 3S.$$

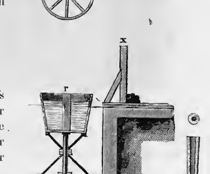


Fig. 11.

Après une série de traitements successifs par l'hydrogène sulfuré du gaz et par l'oxygène de l'air, cette masse finit par être très riche en soufre; on pourrait la traiter comme les pyrites, on préfère l'utiliser pour la fabrication de l'acide sulfureux.

Lorsqu'on traite les eaux-mères des cendres de varechs par l'acide sulfurique, avant de les soumettre à l'action du chlore pour mettre l'iode en liberté, les polysulfures et hyposulfites, en se décomposant, donnent un abondant dépôt de soufre que l'on recueille comme produit secondaire.

Il resterait à décrire les différents procédés de régénération du soufre des marcs de soude; nous renverrons pour cela le lecteur à la préparation industrielle du carbonate de soude.

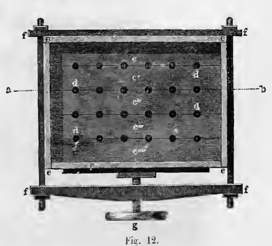


Fig. 12.

USAGES DU SOUFRE.

Le soufre brut est employé à la fabrication de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique. Le soufre raffiné sert à sceller le fer dans la pierre; il entre dans la composition de la poudre à tirer et des différentes pièces d'artifice. A cause de sa grande fluidité dans le voisinage de son point de fusion, il est souvent utilisé pour prendre les empreintes des médailles.

Uni au caoutchouc dans la proportion de 1 à 2 centièmes, il communique à ce corps une grande souplesse, indépendante des variations de température; une proportion plus forte lui fait perdre son élasticité.

La fleur de soufre est le seul insecticide connu jusqu'ici, possédant la propriété d'arrêter le développement sur la vigne d'un champignon parasitaire, l'*oïdium tuckeri*. L'apparition de ce champignon se manifeste par une moisissure blanche ou grise sur les feuilles, les sarments verts et les grappes; son développement est accompagné de taches brunes, violacées ou noirâtres, les feuilles se recoquevillent et tombent, les sarments se flétrissent et les grains se dessèchent.

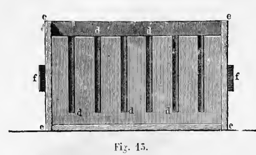
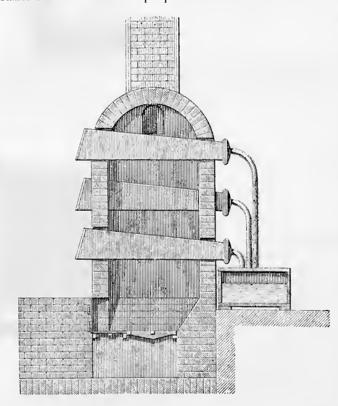


Fig. 13.

On détruit ce parasite en recouvrant toutes les parties de la plante d'une mince couche de fleur de soufre; des appareils spéciaux ont été imaginés pour projeter cette substance en la divisant autant que possible. Au-dessus de 16°, le soufre émet


Fig. 14.

des vapeurs en quantité appréciable; si donc la température de l'atmosphère atteint 30 ou 40°, la plante se trouve environnée d'une atmosphère de vapeurs de soufre.

On a essayé de substituer à la fleur de soufre du soufre trituré brut ou raffiné;

mais, d'après MM. Marès et Lavergne, il faut 200 kilog. de soufre trituré qui coûtent 30 francs pour produire le même effet que 100 kilog. de soufre en fleur qui reviennent à 21 francs.

L'efficacité de la fleur de soufre tient à son état physique spécial : sous le même poids, elle occupe un volume double de celui du soufre trituré. En outre, elle contient une certaine quantité de soufre amorphe, qui est, comme on l'a vu ci-dessus (page 22), beaucoup plus oxydable que le soufre cristallisé. Sous l'influence d'une forte insolation, le soufre amorphe doit produire de l'acide sulfureux et même de l'acide sulfurique qui détruisent le parasite.

Le soufrage de la vigne se fait au moment où la floraison va commencer et quand la vigne a passé fleur; on fait en outre quelquefois un troisième traitement à la fin de juillet. Il faut employer environ 30 kilog. de soufre en fleur par hectare.

COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

Le soufre, en se combinant à l'oxygène, forme trois acides anhydres qui sont :

L'acide sulfureux.	SO^2
L'acide sulfurique	SO^3
L'acide persulfurique.	S^2O^7

Le nombre des acides hydratés formés par le soufre et l'oxygène est beaucoup plus considérable.

On connaît :

L'acide hydro-sulfureux.	SO,HO
L'acide sulfurique monohydraté . .	SO^3,HO
L'acide hyposulfureux.	S^2O^2,HO
L'acide hyposulfurique	S^2O^5,HO
L'acide disulfurique	S^2O^6,HO

L'acide hyposulfurique est le premier terme d'une série d'acides monohydratés, renfermant tous pour la même quantité d'oxygène des quantités croissantes de soufre ; ils constituent la série thionique ; ce sont :

L'acide dithionique	S^2O^5,HO
L'acide trithionique.	S^3O^5,HO
L'acide tétrathionique.	S^4O^5,HO
L'acide pentathionique.	S^5O^5,HO

L'acide sulfureux est le produit principal de la combustion du soufre dans l'oxygène sec ; cette combustion donne, en outre, naissance à de petites quantités d'acides sulfurique et persulfurique anhydres ; sous l'action de la chaleur en présence de l'éponge de platine, ou par l'action des étincelles d'induction, l'acide sulfureux et l'oxygène donnent naissance à l'acide sulfurique anhydre ; sous l'influence de l'effluve électrique, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique anhydre se combinent à l'oxygène pour produire l'acide persulfurique.

En réduisant par le zinc l'acide sulfureux en dissolution, on produit l'acide hydrosulfureux :

$$SO^2 + HO - O = SO,HO$$

Par l'action d'un grand nombre de corps oxydants, et en particulier des composés oxygénés de l'azote, l'acide sulfureux, en présence de l'eau, se transforme en acide sulfurique monohydraté :

$$SO^2 + HO + O = SO^3,HO\ .$$

Si l'on fait agir à froid l'acide sulfureux sur le bioxyde de manganèse, l'oxydation est moins avancée; deux molécules d'acide sulfureux s'emparent d'un atome d'oxygène seulement et forment l'acide hyposulfurique :

$$2SO^2,Aq + O = S^2O^5,Aq.$$

L'addition directe du soufre aux sulfites en dissolution donne naissance aux hyposulfites.

L'acide sulfureux transforme les hyposulfites en trithionates :

$$3SO^2 + 2(S^2O^2,MO) = 2(S^3O^5,MO) + 3S.$$

Par l'action de l'iode, les hyposulfites, tels que l'hyposulfite de baryum, se transforment en tétrathionates :

$$2(BaO,S^2O^2) + I = BaI + BaO,S^4O^5.$$

Enfin, l'acide pentathionique se produit principalement dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique en présence de l'eau :

$$5SO^2 + 5HS = 5HO + S^5O^5 + 5S.$$

C'est ainsi que tous les acides du soufre dérivent de l'acide sulfureux, composé formé par l'union directe du soufre et de l'oxygène ; c'est lui que nous étudierons en premier lieu.

CHALEUR DE FORMATION DES ACIDES DU SOUFRE.

Les composants et les composés étant pris dans leur état actuel à 15° [1].

NOMS.	COMPOSANTS.	COMPOSÉS.	ÉQUIVALENT du composé.	CHALEUR DÉGAGÉE, LE COMPOSÉ				
				gazeux	liquide	solide	dissous	
Acide sulfureux.....	$S + O^2$	SO^2	32	34,6	»	»	+38,4	Berthelot.
Acide sulfurique anhydre..........	$S + O^3$	SO^3	40	45,9	»	51,8	+70,5	»
Acide persulfurique.	S^2O^6 dissous + O	S^2O^7	88	»	»	»	−13,8	»
	$S^2O^2 + O^5$	S^2O^7	88	»	»	»	+126,6	»
Acide hydrosulfureux	$S + O + HO$	SO,HO	33	»	»	»	+4,4	»
Acide sulfurique monohydraté.......	$S + O^3 + HO$	SO^3,HO	49	»	+62,0	+62,4	+70,5	»
	$S + O^4 + H$	SO^3,HO	49	»	+96,5	+96,9	+105,0	»
Acide sulfurique bihydraté......... ..	$SO^4H + HO$	SO^4H,HO	58	»	+3,1	+4,5	»	Thomsen.
Acide hyposulfureux.	$S^2 + O^2 + HO$	S^2O^2,HO	57	»	»	»	33,6	»
Acide hyposulfurique	$S^2 + O^5 + HO$	S^2O^5,HO	81	»	»	»	103,3	»
Acide tétrathionique.	$S^4 + O^5 + HO$	S^4O^5,HO	113	»	»	»	101,3	»

1. Berthelot, Annuaire du Bureau des Longitudes, 1882.

ACIDE SULFUREUX.

Modes de préparation. — L'acide sulfureux est le produit principal de la combustion du soufre dans l'oxygène ou dans l'air sec; dans ces conditions il se forme en même temps que lui de petites quantités d'acides sulfurique et persulfurique anhydres (Schützenberger). C'est en brûlant du soufre dans l'air que l'on prépare le gaz sulfureux dans l'industrie pour la préparation de l'acide sulfurique. Dans les laboratoires, on désoxyde l'acide sulfurique au moyen du mercure ou du cuivre, du soufre ou du charbon.

Le mercure est généralement employé pour préparer le gaz pur en petite quantité; on introduit pour cela une partie de mercure et six parties d'acide sulfurique ordinaire dans un ballon dont la capacité est à peu près le double de celle du mélange; en élevant progressivement la température jusqu'à l'ébullition de l'acide sulfurique, on obtient un dégagement régulier d'acide sulfureux; ce gaz se rend directement, au moyen d'un tube abducteur, dans des éprouvettes sur la cuve à mercure (fig. 15); on reconnaît qu'il est pur, quand il es complètement absorbé par l'eau. La réaction s'exprime par la formule :

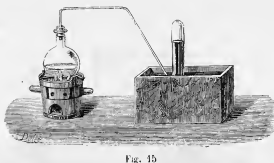


Fig. 15

$$2(SO^3,HO) + Hg = HgO,SO^3 + SO^2 + 2HO.$$

On remplace fréquemment le mercure par le cuivre, qui coûte moins cher; surtout si l'on veut préparer une notable quantité de gaz. Le cuivre en tournure est introduit dans un ballon de 1 à 3 litres de capacité avec de l'acide sulfurique ordinaire; le ballon, muni d'un tube de sûreté, est mis en relation par des tubes abducteurs avec un flacon laveur contenant de l'eau; il passe ensuite dans une colonne pleine de chlorure de calcium, et se rend sur la cuve à mercure. Sous l'influence de la chaleur, l'attaque se produit, mais non plus avec la même régularité que pour le mercure; il se forme tout d'abord une mousse abondante qui peut entraîner le liquide jusque dans le tube abducteur. Il convient donc, pour éviter tout accident, d'enlever la source de chaleur ; peu à peu la réaction se calme; on peut alors chauffer jusqu'à dissolution complète du cuivre sans avoir à craindre le même inconvénient.

La réaction est représentée par la formule

$$2(SO^3,HO) + Cu = CuO,SO^3 + SO^2 + 2HO.$$

On obtient encore de l'acide sulfureux en réduisant l'acide sulfurique par le sout fre; M. Melsens chauffe le mélange de 3 parties de soufre et de 70 parties d'acide sulfurique dans des vases de fonte ou de terre remplis de pierre ponce. Dans cette

préparation, l'acide sulfurique est quelquefois remplacé par les sulfates de fer, de cuivre ou de plomb ; on doit employer de préférence le sulfate de fer, qui se transforme ainsi en sulfure utilisable pour la préparation de l'hydrogène sulfuré; on chauffera 12 parties de sulfate ferreux et 5 parties de soufre dans une cornue en grès, munie d'un tube de dégagement assez large pour n'être pas obstrué par le soufre entraîné. Ce mélange peut être remplacé par 5 parties de bioxyde de manganèse et de 3 parties de soufre, ou 3 parties d'oxyde de cuivre et 4 parties de soufre.

Pour préparer les dissolutions d'acide sulfureux, les sulfites et les hyposulfites, on décompose l'acide sulfurique par le charbon. On fait usage de l'appareil (fig. 16);

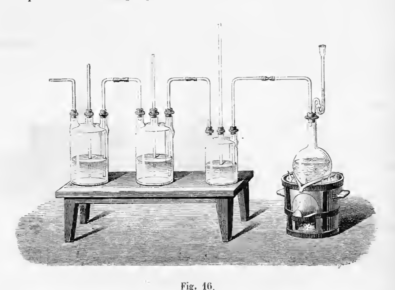


Fig. 16.

le ballon contient de l'acide sulfurique qu'on porte à l'ébullition au contact d'un grand excès de charbon en petits fragments; l'acide se décompose en acide sulfureux qui se dégage en même temps que l'acide carbonique produit dans la réaction :

$$2(SO^3,HO) + C = 2SO^2 + CO^2 + 2HO.$$

Les gaz passent dans un premier flacon contenant de l'eau destinée à retenir l'acide sulfurique entraîné ; ils se rendent ensuite dans une série de flacons de Woolf contenant de l'eau récemment bouillie ; l'acide carbonique ne se dissout qu'en très petite quantité, car il est peu soluble dans une dissolution d'acide sulfureux.

La décomposition de l'acide sulfurique par la chaleur (procédé H. Sainte-Claire Deville et H. Debray), fournit, avec de l'oxygène, du gaz sulfureux utilisable pour la préparation industrielle des sulfites.

Propriétés physiques. — L'acide sulfureux est un gaz incolore, d'une odeur piquante, celle du soufre qui brûle; introduit dans les voies respiratoires, il provoque une suffocation violente. Sa densité est 2,234.

Le coefficient de dilatation du gaz acide sulfureux est :

entre 0° et 10°	0,00413
à 25°	0,00394
à 50°	0,003846
à 100°	0,003757
à 150°	0,003718
à 200°	0,003695
à 250°	0,003685

le coefficient de dilatation de l'air étant : 0,00367. (Amagat, *Ann. de chimie et de physique*, (4), tome XXIX, page 252.)

Quand on fait arriver le gaz sulfureux sec dans un tube en U, entouré d'un mélange réfrigérant formé de 2 p. de glace pilée et 1 p. de sel marin, il se liquéfie sous la forme d'un liquide incolore et très mobile qui bout à — 8° et se solidifie à — 75° ; sa densité est 1,45. La disposition indiquée fig. 17 permet d'opérer com-

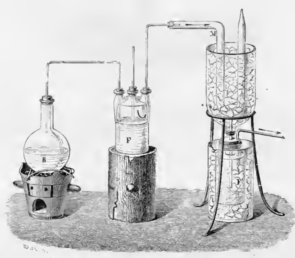


Fig. 17.

modément cette liquéfaction ; le gaz est produit à la manière ordinaire, mais il se dessèche dans un flacon à acide sulfurique.

L'évaporation de ce liquide est souvent employée pour produire de basses températures.

En l'évaporant dans le vide, M. Bussy a pu abaisser sa température à — 68° ; il a utilisé cette basse température pour liquéfier le chlore, le cyanogène et l'ammoniaque. Depuis, MM. Loir et Drion ont fait connaître une disposition qui permet d'arriver plus aisément au même résultat.

L'acide sulfureux liquide est placé au fond d'un tube épais fermé par un bouchon qui soutient un tube en verre mince de plus petit diamètre plongeant dans le liquide ; c'est dans ce tube qu'on dépose ou qu'on fait arriver progressivement la substance à refroidir ; le bouchon est en outre traversé par deux tubes dont l'un

seulement pénètre dans l'acide sulfureux ; ils permettent de faire circuler un courant d'air dans ce liquide pour activer son évaporation (fig. 18). Cet appareil pénètre dans la partie centrale d'un flacon à large ouverture fermé par un bouchon,

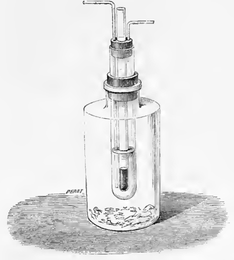


Fig. 18.

dans le fond duquel on a placé des substances desséchantes ; on évite ainsi le dépôt de givre qui couvrirait le tube dans lequel on évapore l'acide sulfureux liquide, si ce tube restait en contact avec l'air humide. Cette disposition permet de congeler rapidement le mercure.

DILATATION DE L'ACIDE SULFUREUX LIQUIDE.

TEMPERATURE	VOLUMES APPARENTS.	COEFFICIENTS MOYENS.	COEFFICIENTS VRAIS.
0°	1,00000	»	0,001734
10	1,01806	0,001806	0,001878
20	1,03756	0,001878	0,002029
30	1,05865	0,001955	0,002192
40	1,08140	0,002035	0,002371
50	1,10607	0,002121	0,002585
60	1,13332	0,002218	0,002846
70	1,16300	0,002329	0,003176
80	1,19664	0,002456	0,003608
90	1,23516	0,002613	0,004147
100	1,27958	0,002796	0,004859
110	1,33235	0,003021	0,005919
120	1,39787	0,003316	0,007565
130	1,48365	0,003720	0,009575

On voit par ce tableau que vers 80 degrés le coefficient vrai de l'acide sulfureux

liquide atteint celui de l'air. A 130 degrés, il a une valeur presque triple de ce dernier. A cette température, le liquide est presque cinq fois et demie aussi dilatable qu'à zéro. (Drion, *Annales de chimie et de physique*, (3), tome LVI, page 36.)[1]

Le gaz acide sulfureux est très soluble dans l'eau ; le tableau suivant donne les volumes et les poids de ce gaz dissous par 1 centimètre cube d'eau à diverses températures :

Températures	SO^2 en grammes	SO^2 en volumes.
0°	—	68,8
8	0,168	58,7
12	0,142	49,6
16	0,121	42,2
20	0,104	36,4
24	0,092	32,3
28	0,083	28,9
32	0,073	25,7
36	0,063	22,8
40	0,058	20,4
44	0,053	18,4
48	0,047	16,4

Densités des dissolutions d'acide sulfureux avec leur richesse en gaz.
(H. Schiff.)

Densités	Prop. en centièmes.
1,0049	2
1,0102	4
1,0158	6
1,0217	8
1,0278	10
1,0343	12
1,0410	14
1,0480	16
1,0553	18
1,0629	20

Le gaz acide sulfureux est susceptible de former avec l'eau un composé bien défini, ayant pour formule $SO^2,9HO$. Aug. de la Rive, qui en a signalé l'existence, l'a obtenu, sous forme de lamelles blanches et minces, en faisant arriver le gaz humide dans une éprouvette entourée d'un mélange réfrigérant. I. Pierre, qui a fixé définitivement sa formule, l'a obtenu à l'état cristallisé dans une solution concentrée d'acide sulfureux à $+5°$. (*Ann. de chimie et de physique* (3), t. XXIII, p. 416.)

On l'obtient rapidement en cristaux volumineux en faisant passer un courant d'acide sulfureux dépouillé d'acide sulfurique dans une solution froide d'acide sulfureux ; il faut éviter de faire plonger le tube abducteur pour ne pas agiter le liquide. Ces cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique ; à 10°, l'eau en dissout la moitié de son poids ; ils commencent à fondre au-dessus de 4° et perdent alors du gaz sulfureux.

La dissolution d'acide sulfureux, chauffée à 200° en vase clos, se décompose en soufre et acide sulfurique. Le soufre ainsi mis en liberté n'est pas entièrement soluble dans le sulfure de carbone. (Voir page 14.)

Le gaz acide sulfureux a été longtemps réputé indécomposable par la chaleur; c'est M. H. Sainte-Claire Deville qui a mis en évidence sa dissociation. (*Leçons faites à la Soc. chim. de Paris*, 1864-1864, page 319.)

L'appareil dont il s'est servi se compose d'un tube métallique placé dans l'axe d'un tube de porcelaine, le tout disposé de manière à pouvoir être porté à très haute température au moyen d'un fourneau à réverbère (fig. 19).

Le tube métallique est en cuivre recouvert par la galvanoplastie d'une couche épaisse d'argent pur, sur lequel l'acide sulfureux est sans action même à la température de 300°; il était maintenu à la température de 10° par un courant rapide d'eau.

Après avoir fait circuler pendant plusieurs heures un courant d'acide sulfureux dans la partie annulaire, on constatait, en retirant le tube d'argent, que ce tube était fortement sulfuré à sa surface, et couvert en outre d'une couche d'acide sulfu-

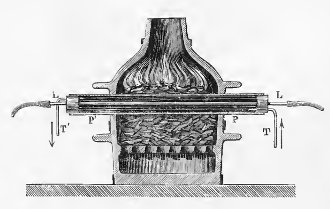


Fig. 19.

rique anhydre attirant l'humidité de l'air et produisant ensuite un précipité dans une solution de chlorure de baryum.

Dans cette expérience, l'acide sulfureux s'est dissocié en soufre qu'on retrouve combiné à l'argent, et en oxygène qui s'est combiné avec de l'acide sulfureux pour former l'acide sulfurique anhydre.

M. H. Sainte-Claire Deville est encore arrivé au même résultat par l'action des étincelles de la bobine d'induction sur le gaz sulfureux. Si ce gaz est placé dans une éprouvette sur le mercure, sa décomposition s'arrête bientôt; elle est limitée par la tension de l'acide sulfurique anhydre; on peut la rendre complète, en se servant pour cela d'un petit eudiomètre gradué dans lequel on introduit du gaz acide sulfureux pur, et une solution saturée de ce gaz additionnée de chlorure de baryum; le gaz disparaît complètement; du soufre se dépose et du sulfate de baryte se précipite. Si l'on remplace la dissolution précédente par l'acide sulfurique monohydraté, on forme de l'hydrate disulfurique et la décomposition du gaz est également complète.

La première de ces expériences fait connaître la nature des produits formés, la seconde démontre que la vapeur d'eau fournie par la solution de chlorure de baryum n'intervient pas dans le phénomène.

Propriétés chimiques. — Les principales réactions chimiques de l'acide sulfureux résultent de ce que ce corps absorbe très facilement l'oxygène pour se transformer en acide sulfurique, surtout en présence de l'eau ou des oxydes. Ainsi l'oxygène et l'acide sulfureux secs sont sans action l'un sur l'autre à toutes les températures, à moins que l'on ne fasse passer le mélange sur de la mousse de platine légèrement chauffée, auquel cas il se produit de l'acide sulfurique anhydre; mais l'oxygène transforme rapidement en acide sulfurique la dissolution d'acide sulfureux; aussi doit-on prendre la précaution de préparer cette dissolution avec de l'eau bouillie, et de la conserver dans des flacons bien bouchés.

Le bioxyde de plomb absorbe le gaz sulfureux avec incandescence et se transforme en sulfate de plomb; le bioxyde de manganèse se comporte de la même façon, mais en produisant une réaction moins vive.

Le gaz acide sulfureux ou sa dissolution sont fréquemment employés pour précipiter le sélénium et le tellure des solutions des acides sélénieux ou tellureux acidulées par l'acide chlorhydrique. Ils ramènent les sels de sesquioxyde de fer à l'état de sels de protoxyde; ils décolorent instantanément la dissolution violette du permanganate de potasse, par suite de la réduction de l'acide permanganique.

Si l'on ajoute du chlore, du brome ou de l'iode à la dissolution d'acide sulfureux, l'eau est décomposée et la liqueur contient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique :

$$SO^2 + HO + Cl = SO^3 + HCl.$$

Certains chlorures se comportent comme le chlore dans cette circonstance, ainsi le chlorure d'or donne :

$$2AuCl^3 + 6SO^2 + 6HO + Aq = Au^2 + 6HCl + 6SO^3,Aq.$$

Aussi l'acide sulfureux est-il fréquemment employé comme réactif des sels d'or.

Le bichlorure de mercure est d'abord ramené à l'état de protochlorure, puis, par l'action de la chaleur, à l'état de mercure métallique :

$$2HgCl + SO^2 + HO + Aq = Hg^2Cl + SO^3,Aq + HCl$$
$$Hg^2Cl + SO^2 + HO + Aq = Hg^2 + HCl + SO^3,Aq.$$

Les réactions de l'acide sulfureux sur les composés oxygénés de l'azote seront étudiées à propos de la préparation de l'acide sulfurique monohydraté.

L'acide sulfureux est décomposé par un grand nombre de corps, lesquels se transforment généralement en même temps en oxydes et en sulfures; voici quelques exemples de ces réactions.

L'hydrogène et le gaz sulfureux passant en même temps dans un tube de porcelaine porté au rouge, donnent naissance à de l'eau et à du soufre :

$$SO^2 + 2H = S + 2HO$$

ou bien à de l'eau et à l'acide sulfhydrique, si ce gaz n'est pas intégralement décomposé par la chaleur :

$$SO^2 + 3H = HS + 2HO.$$

C'est cette dernière réaction qui se produit quand on verse une dissolution d'acide sulfureux ou d'un sulfite dans un appareil à hydrogène en activité ; on le reconnaît au précipité noir de sulfure que produit le gaz en barbotant dans une dissolution d'acétate de plomb; de là un moyen commode pour reconnaître des traces d'acide sulfureux ou de sulfite.

L'étain, à une température peu élevée, réduit le gaz sulfureux avec incandescence et se transforme en bioxyde et en bisulfure :

$$Sn + 2\,SO^2 = SnO^2 + SnS^2.$$

Les vapeurs d'arsenic brûlent dans le gaz acide sulfureux; il se forme de l'acide arsénieux et du sulfure d'arsenic:

$$3As + 2SO^2 = 2AsO^3 + AsS^3.$$

Le potassium y brûle aussi avec éclat et donne un polysulfure et un sulfate.

Du fer finement divisé, chauffé modérément dans le gaz sulfureux donne du sulfure et du sulfate de fer :

$$Fe + 2SO^2 = FeS + SO^3,FeO.$$

Si l'on fait passer dans un tube de porcelaine porté au rouge un mélange de gaz sulfureux et de trichlorure de phosphore, on obtient la réaction suivante :

$$2SO^2 + 3PhCl^3 = 2PhO^2Cl^3 + PhS^2Cl^3.$$

Une réaction analogue se produit à la température ordinaire, en faisant passer un courant d'acide sulfureux dans du trichlorure de phosphore additionné de brome; on obtient de l'oxychlorure de phosphore et du bromure de soufre.

Les dissolutions d'acide sulfureux donnent naissance à des phénomènes de même genre. Lorsqu'on ajoute du zinc à une solution d'acide sulfureux ou de bisulfite de soude, on obtient de l'acide hydrosulfureux et du sulfite de zinc :

$$2SO^2,Aq + Zn + HO = SO,HO,Aq + ZnO,SO^2.$$

C'est à une action réductrice analogue qu'on peut rapporter la formation de l'acide pentathionique au moyen de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique en présence de l'eau :

$$5SO^2 + 5HS = S^5O^5 + 5HO + 5S.$$

Le phosphore sous l'action de la chaleur réduit l'acide sulfureux en dissolution; il donne de l'acide sulfhydrique et de l'acide phosphoreux :

$$Ph + SO^2 + 4HO = HS + PhO^3,3HO.$$

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux, sous l'action de la chaleur, réduisent également l'acide sulfureux en dissolution; ils se transforment en acide phosphorique et mettent du soufre en liberté; c'est un moyen employé pour reconnaître la présence de l'acide phosphoreux dans l'acide phosphorique préparé avec l'acide nitrique.

Quand on fait bouillir une dissolution d'acide sulfureux additionnée d'acide

chlorhydrique étendu avec une lame de cuivre ou d'argent, le métal se recouvre d'une couche de son sulfure.

M. Guéroult (*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXXV, page 1276) a montré que la dissolution d'acide sulfureux peut dissoudre un certain nombre de sulfures métalliques récemment précipités, tels que les sulfures de manganèse, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, d'étain et de bismuth; il se forme un hyposulfite, du soufre et un peu d'hydrogène sulfuré.

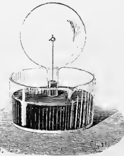
L'acide sulfureux forme d'abord un sulfite avec production d'hydrogène sulfuré :

$$MnS + SO^2 + HO = MnO,SO^2 + HS$$

Ce gaz, en réagissant sur l'acide sulfureux, donne du soufre qui transforme le plus souvent le sulfite en hyposulfite; si le sulfite est insoluble comme le sulfite de plomb, le soufre est sans action sur lui; mais les sulfites de manganèse, de zinc et de fer se transforment aisément en hyposulfites par l'action du soufre.

Sous l'influence des rayons solaires, le gaz acide sulfureux et le chlore secs entrent en combinaison et donnent naissance à l'acide chlorosulfureux SO^2Cl, composé liquide à la température ordinaire et fumant à l'air.

Composition. — La composition en volumes de l'acide sulfureux se détermine en faisant brûler, au moyen des rayons solaires concentrés par une lentille, un morceau de soufre dans l'oxygène sec contenu dans un ballon renversé sur le mercure (fig. 20). On constate que le volume du gaz sulfureux ainsi produit est un peu moindre que celui de l'oxygène primitif; ces volumes seraient rigoureusement égaux si tout le soufre brûlé était transformé en acide sulfureux, et si ce gaz, à la température ordinaire, n'était pas plus compressible que l'oxygène, à cause du voisinage de son point de liquéfaction. En admettant qu'ils soient rigoureusement égaux, on en conclut que l'acide sulfureux contient son volume d'oxygène.


Fig. 20

Si de la densité de l'acide sulfureux	2,254
on retranche la densité de l'oxygène.	1,1056
on trouve	1,1284

qui est sensiblement la moitié de 2,22, densité de vapeur du soufre.

Un litre d'acide sulfureux contient donc un litre d'oxygène et un demi-litre de vapeur de soufre; puisque O représente 1 volume, SO^2 représente 2 volumes.

La composition en poids se déduit directement de celle de l'acide sulfurique anhydre (page 15). Il résulte, en effet, de la décomposition de cet acide par la chaleur que l'acide sulfureux produit contient, pour une même quantité de soufre, les $\frac{2}{3}$ du poids de l'oxygène contenu dans l'acide sulfurique anhydre, c'est-à-dire que le poids de l'oxygène contenu dans l'acide sulfureux est égal au poids du soufre avec lequel il est combiné.

Réactifs. Dosage. — On utilise, comme réactifs de l'acide sulfureux, les composés oxygénés qui peuvent lui céder facilement de l'oxygène pour le transformer en acide sulfurique.

Un papier imprégné d'empois d'amidon et d'acide iodique bleuit au contact du gaz sulfureux ou de sa dissolution, par suite de la transformation de l'acide iodique en iode. L'acide sulfureux décolore la dissolution violette de permanganate de potasse; il transforme la dissolution jaune d'acide chromique en sulfate vert de sesquioxyde de chrome.

On peut utiliser également sa facile transformation en acide hydrosulfureux; après avoir coloré, avec du carmin d'indigo, la liqueur où l'on cherche à reconnaître la présence de l'acide sulfureux, on l'agite pendant quelques instants avec une baguette de zinc bien décapée; s'il y a de l'acide sulfureux, la liqueur se décolore, mais la couleur reparaît ensuite au contact de l'air (Schützenberger).

Pour doser le gaz en dissolution, on peut le transformer par le chlore en acide sulfurique, et peser ensuite cet acide à l'état de sulfate de baryte. Mais on préfère généralement faire usage d'une solution titrée d'iode, comme l'a indiqué Bunsen (*Annales de chimie et de physique* (3), tome XLI, page 339). D'après ce savant, quand la dissolution contient au plus 4 à 5 centièmes en poids d'acide sulfureux, l'iode transforme cet acide en acide sulfurique et passe lui-même à l'état d'acide iodhydrique,

$$SO^2 + I + 2HO = SO^3,HO + HI$$

La liqueur normale d'iode dont on se sert contient par litre $12^{gr},7$ d'iode dissous dans l'iodure de potassium. Un centimètre cube contient $0^{gr},0127$ d'iode et correspond à $0^{gr},0032$ d'acide sulfureux. La dissolution d'acide sulfureux à essayer doit être étendue avec de l'eau bouillie et refroidie dans un vase fermé; on y ajoute un peu d'empois d'amidon, afin de reconnaître la fin de la réaction par la couleur bleue de l'iodure d'amidon.

État naturel. — Le gaz acide sulfureux fait partie de presque de toutes les fumerolles volcaniques; il a été signalé par Bunsen dans les fumerolles d'Islande, par de Luca dans celles de la solfatare de Pouzzoles; il a été recueilli et dosé dans les fumerolles du Vésuve par MM. Ch. Sainte-Claire Deville et Leblanc. (*Annales de chimie et de physique* (3), tome LII, page 19.)

Applications. — L'acide sulfureux est depuis longtemps employé dans l'industrie pour blanchir la soie, la laine, les plumes, la paille, les éponges, la colle de poisson, la gomme adragante, et des membranes animales telles que la baudruche. S'il s'agit de blanchir la laine, par exemple, on la suspend, immédiatement après l'avoir lavée, sur des traverses horizontales en bois, dans une grande chambre où on brûle du soufre sur une plaque de tôle; l'acide sulfureux se dissout dans l'eau qui humecte la laine, et le pigment jaune disparaît; pour le détruire complètement, il faut une assez longue exposition à l'air; un lavage à l'eau le fait ensuite disparaître avec l'excès d'acide contenu dans les filaments. L'acide sulfureux ne détruit pas, en effet, les matières colorantes; il contracte plutôt avec elles des combinaisons peu stables; ainsi les roses ou les violettes, plongées dans une solution sulfureuse, deviennent immédiatement blanches, mais leur couleur reparaît si on chasse l'acide; en effet,

au contact de l'ammoniaque elles redeviennent bleues; elles redeviennent rouges par l'action de l'acide sulfurique étendu. Il est probable que l'acide sulfureux contracte de semblables combinaisons avec les matières colorantes jaunes de la laine et de la soie; par l'action ultérieure de l'air, l'acide se transforme en acide sulfurique; mais en même temps il se forme de l'eau oxygénée qui exerce une véritable action comburante sur la matière et la détruit. Un dernier lavage à l'eau l'enlève avec l'excès d'acide.

L'acide sulfureux, nous l'avons vu, n'entretient pas la combustion; aussi l'emploie-t-on fréquemment pour éteindre les feux de cheminée; on jette pour cela une grande quantité de soufre dans le foyer et on bouche immédiatement l'ouverture avec des draps mouillés; l'acide sulfureux se produit aux dépens de l'oxygène de l'air contenu dans la cheminée et éteint la suie enflammée.

On fait usage de fumigations d'acide sulfureux pour détruire l'acarus de la gale; pour prévenir la fermentation du vin et des liquides alcooliques en général; il suffit de faire brûler des mèches soufrées dans les tonneaux où on doit les conserver. Depuis 1876, M. Raoul Pictet fabrique en grand l'acide sulfureux liquide pour la préparation de la glace.

L'application la plus importante de l'acide sulfureux est la fabrication de l'acide sulfurique.

ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

$$SO^3 = 40$$

L'acide sulfureux et l'oxygène secs se combinent en donnant de l'acide sulfurique, 1° sous l'influence de l'étincelle d'induction, 2° quand on fait passer ces deux gaz sur de la mousse de platine portée à 200° environ.

Préparation.— On prépare l'acide sulfurique anhydre en distillant un de ses hydrates, l'acide de Nordhausen, dans la composition correspond à peu près à la formule $2SO^3,HO = SO^3HO + SO^3$; c'est une combinaison peu stable d'acide sulfurique anhydre qui bout à 35° et d'acide monohydraté qui bout à 325°. Il suffit de chauffer modérément cet hydrate dans une cornue et de condenser les vapeurs qui s'en dégagent dans un ballon contenant environ le quart du poids de l'acide soumis à la distillation. On obtient ainsi une nouvelle combinaison d'acide anhydre et d'acide monohydraté, cristallisé à la température ordinaire, et qui sert à la préparation définitive de l'acide anhydre; on l'introduit pour cela dans une cornue dont le col s'engage dans un matras d'essayeur entouré de glace; à une température inférieure à 100°, il s'en dégage des vapeurs d'acide anhydre qui se condensent et se solidifient dans le récipient refroidi.

L'acide sulfurique anhydre peut encore se préparer en décomposant par la chaleur le bisulfate de soude préparé en chauffant jusqu'à fusion 5 parties de sulfate de soude avec 2 parties d'acide sulfurique ordinaire; l'eau de cet acide se trouvant ainsi éliminée, le composé a pour formule $2SO^3,NaO$; il se scinde à haute température suivant l'équation

$$2SO^3,NaO = SO^3 + SO^3,NaO$$

Propriétés. — L'acide sulfurique anhydre ainsi obtenu par la condensation de sa vapeur reste assez facilement en surfusion ; il cristallise sous forme de longues aiguilles soyeuses, enchevêtrées ou réunies en houppes comme de l'amiante ; il émet d'abondantes vapeurs à la température ordinaire, et produit d'épaisses fumées en s'hydratant au contact de l'air ; projeté dans l'eau, il s'y combine, en dégageant beaucoup de chaleur ; les cristaux ne peuvent être conservés que dans un matras scellé à la lampe.

D'après Marignac, ces cristaux fondent vers 18°, mais ils subissent avec le temps une modification importante : quand on essaie de fondre des cristaux anciennement préparés, on trouve que vers 18° la fusion n'est que partielle ; elle laisse un résidu qui fond à une température notablement plus élevée et qui va en croissant avec le temps ; ainsi, dans une préparation remontant à trois ans, Marignac a constaté que la totalité des cristaux fondait au-dessus de 100° ; la fusion complète détruit cette modification, et, en se solidifiant, les cristaux reprennent leur état primitif. (*Ann. de chimie et de physique*, (5), tome XXXIX, p. 195.)

Les observations de Schultz-Sellac ont établi d'une manière définitive les caractères de ces deux modifications. Le véritable acide sulfurique anhydre fond à 16° et se solidifie à la même température en donnant de longs prismes transparents ; il arrive souvent que ces cristaux ne peuvent être amenés intégralement à l'état liquide à 16° ; le résidu est formé de fines aiguilles qui déterminent progressivement ensuite la transformation du liquide en cristaux de même espèce ; ceux-ci ne fondent plus qu'au-dessus de 50°, ils constituent l'acide modifié ; en fondant ils repassent à l'état d'acide fusible à 16°. Cette transformation ne se produit jamais si l'acide primitif est maintenu à une température supérieure à 25°. (*Deutsch. Chem. Gesellsch.*, t. III, p. 215.)

Ces deux modifications se distinguent aussi par leur tension de vapeur à la même température ; l'acide liquide possède à 20° une tension de vapeur de 200 millimètres ; bout à 46° sous la pression de 760 millimètres ; à 20°, l'acide modifié n'acquiert qu'au bout de plusieurs jours, dans le vide, une tension de 30 à 40 millimètres.

L'acide liquide est très dilatable ; à 20°, son coefficient de dilatation est 0,0027 ; il est donc à peu près égal aux $\frac{2}{3}$ de celui des gaz ; sa densité de vapeur déterminée à 20° est égale à 2,76. — SO^3 représente donc 2 volumes.

L'acide sulfurique anhydre chimiquement pur est sans action sur la teinture de tournesol ; la grande quantité de chaleur dégagée dans sa combinaison avec l'eau en fait un caustique très énergique ; il ne se combine directement qu'avec un très petit nombre de bases ; la chaux et la baryte s'unissent à lui avec incandescence ; l'ammoniaque forme la combinaison $2SO^3,6AzH^3$. Il dissout le soufre en se colorant en bleu, en violet ou en brun, à mesure que la quantité de soufre dissous va en augmentant ; ces dissolutions s'altèrent à la lumière, et sont décomposées par l'eau en acide sulfureux, soufre et acide sulfurique. Le sélénium, surtout à 100°, contracte une combinaison peu stable avec l'acide sulfurique anhydre ; cette combinaison est accompagnée de la formation des acides sélénieux et sulfureux ; elle a pour formule $SeSO^3$; par l'action de l'eau ou de la chaleur, le sélénium est remis en liberté. Le tellure se comporte de la même façon.

Ces combinaisons, avec leurs colorations spéciales, prennent également naissance avec l'acide de Nordhausen.

Les chlorures des métalloïdes, en réagissant sur l'acide sulfurique anhydre, donnent naissance à 2 composés : le chlorure de sulfuryle SO^2Cl, et le chlorure disulfurique S^2O^5Cl; il se produit quelquefois aussi le chlorure de thionyle SOCl.

Ainsi, en distillant de l'acide sulfurique anhydre sur du sel marin pulvérisé, M. Rosenstiehl a obtenu la réaction suivante :

$$4SO^3 + NaCl = S^2O^5Cl + NaO,2SO^3.$$

Par l'action du perchlorure de carbone C^2Cl^4, M. Schützenberger a obtenu ce même chlorure S^2O^5Cl avec de l'oxychlorure de carbone

$$C^2Cl^4 + 4SO^3 = C^2O^2Cl^2 + 2S^2O^5Cl.$$

Le chlorure de silicium se comporte de la même manière :

$$Si^2Cl^4 + SO^3 = Si^2O^2Cl^2 + 2S^2O^5Cl.$$

Le sesquichlorure de carbone, à la température de 100°, donne en outre de l'aldéhyde perchlorée (Prudhomme)

$$C^4Cl^6 + SO^3 = C^4O^2Cl^4 + 2(S^2O^5Cl).$$

Le chlorure de sulfuryle s'obtient en faisant réagir à 120° le chlorure de bore sur l'acide sulfurique anhydre ; il se produit en même temps une combinaison d'acide borique et d'acide sulfurique anhydre décomposable en ses deux éléments par la chaleur et par l'eau :

$$BoCl^3 + 4SO^3 = 3SO^2Cl + BoO^3,SO^3.$$

Le chlorure de thionyle s'obtient en même temps que le chlorure disulfurique par l'action du chlorure de soufre :

$$SCl^2 + 2SO^3 = SOCl + S^2O^5Cl,$$
$$SCl^2 + SO^3 = SOCl + SO^2 + Cl.$$

Il convient de signaler encore l'action du sulfure de carbone sur l'acide sulfurique anhydre ; vers 150°, elle donne naissance à de l'oxysulfure de carbone :

$$SO^3 + CS^2 = COS + SO^2 + S.$$

Les combinaisons que l'acide sulfurique anhydre forme avec les sulfates seront traitées à propos de l'acide disulfurique.

Composition. — Si l'on fait passer la vapeur d'acide sulfurique anhydre dans un tube de porcelaine porté au rouge, elle est décomposée en acide sulfureux et oxygène ; en absorbant l'acide sulfureux par la potasse, on constate que le mélange contient $\frac{1}{3}$ d'oxygène et $\frac{2}{3}$ de gaz sulfureux. Il en résulte que 2 volumes d'acide sulfurique anhydre sont formés par la combinaison de 2 volumes d'acide sulfureux et de 1 volume d'oxygène.

En effet,

Si à 2 fois la densité de l'acide sulfureux.	4.468
on ajoute 1 — — — l'oxygène	1.1056
on trouve.	5.5736

Ce nombre est égal à $2 \times 2,7868$, c'est-à-dire sensiblement au double de la densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre. Comme 2 vol. d'acide sulfureux contiennent 1 vol. de vapeur de soufre et 2 vol. d'oxygène, on en conclut que 2 vol. d'acide sulfurique anhydre contiennent 1 vol. de vapeur de soufre et 2 vol. d'oxygène.

La composition en poids se détermine directement de la manière suivante : On dissout un poids P de plomb dans l'acide azotique, et on ajoute à la liqueur de l'acide sulfurique pur ; après avoir évaporé à sec pour chasser l'excès d'acide, on pèse le sulfate de plomb formé, soit P′ son poids. Étant connue la composition de l'oxyde de plomb, on sait que le poids P de plomb exige un poids p d'oxygène pour se transformer en oxyde ; on sait aussi depuis les travaux de Berzélius que, dans les sulfates neutres, l'acide contient trois fois plus d'oxygène que la base.

Donc : $$P' = (P + p) + (z + 3p).$$

L'acide sulfurique anhydre contenu dans le sulfate de plomb contient donc

$$P' - P - 4p \text{ de soufre,}$$
$$3p \text{ d'oxygène.}$$

On trouve ainsi que 100 parties d'acide sulfurique anhydre contiennent :

Soufre	40
Oxygène	60.

ACIDE PERSULFURIQUE.

$$S^2O^7 = 88.$$

Acide anhydre. — M. Berthelot, à qui l'on doit la découverte et l'étude de ce composé, l'a obtenu à l'état cristallisé, en soumettant à l'action de l'effluve électrique à forte tension, dans l'appareil à tubes concentriques (fig. 21), un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène soigneusement desséchés, $2SO^2 + O^3 = S^2O^7$. Au bout de 7 à 8 heures, on obtient sur les parois du tube de verre un liquide épais qui, refroidi à zéro, donne tantôt des cristaux grenus, tantôt de belles aiguilles transparentes, minces et flexibles, longues de plusieurs centimètres ; quelquefois cependant le composé reste à l'état liquide en surfusion. L'acide persulfurique possède à 10 degrés une tension de plusieurs centimètres ; aussi se sublime-t-il aisément. (*Annales de chimie et de physique* (5), tome XIV, page 345 et suivantes.)

M. Berthelot a obtenu ce même composé en soumettant à l'action de l'effluve à forte tension l'acide sulfurique anhydre en présence de l'oxygène sec : $2SO^3 + O = S^2O^7$.

L'une ou l'autre de ces préparations exige un excès notable d'oxygène; si l'on n'emploie que les quantités relatives indiquées par les formules, la réaction reste

incomplète ; l'effluve exerce, en effet, une double action ; si elle peut déterminer la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène, elle peut également décomposer l'acide sulfureux en soufre et oxygène ; la réaction ne peut donc être complète qu'en présence d'un excès d'oxygène.

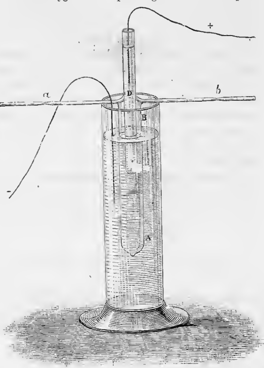


Fig. 21.

Les cristaux d'acide persulfurique peuvent être conservés pendant plusieurs jours sans s'altérer, puis ils se transforment peu à peu en une espèce de neige qui paraît être une combinaison de SO^3 et de S^2O^7, combinaison dont on peut d'ailleurs constater la formation quand on commence à faire agir l'effluve sur l'acide sulfurique anhydre en présence de l'oxygène.

Par l'action de la chaleur, l'acide persulfurique se décompose en acide sulfurique anhydre et oxygène ; au contact de l'air, il se change en acide sulfurique hydraté, en répandant d'épaisses fumées ; l'eau le détruit également en mettant en liberté de l'oxygène dont une partie seulement se dégage et l'autre reste en dissolution.

L'acide persulfurique se dissout dans l'acide sulfurique concentré sans dégagement d'oxygène ; cependant ce gaz finit toujours par se dégager peu à peu ; on peut facilement le mettre en liberté, soit en chauffant la liqueur, soit en y ajoutant de la mousse de platine.

L'eau de baryte décompose partiellement l'acide persulfurique en donnant du sulfate de baryte et de l'oxygène ; la portion non décomposée est transformée en persulfate de baryte, soluble dans l'eau, qui se décompose à son tour assez rapidement en sulfate neutre et oxygène ; M. Berthelot attribue à ce persulfate la formule S^2O^7,BaO, par analogie avec les permanganates.

Étant donnée sa facile décomposition, l'acide persulfurique se comporte comme un corps oxydant analogue à l'eau oxygénée et à l'ozone ; il oxyde à froid l'iodure de potassium, le sulfate ferreux, l'acide sulfureux et le chlorure stanneux ; ce sont là des réactions utilisées par M. Berthelot pour déterminer sa composition.

Composition. — Pour déterminer la composition de l'acide persulfurique anhydre, M. Berthelot brise l'une des pointes latérales du tube à effluve dans une dissolution titrée de chlorure stanneux ou de sulfate ferreux ; la liqueur pénètre dans le tube à

cause de la diminution de pression intérieure occasionnée par la combinaison des gaz.

L'acide est décomposé en acide sulfurique et en oxygène qui entre en combinaison; la perte du titre de la solution, estimée au moyen du permanganate de potasse, donne le poids de l'oxygène; l'acide sulfurique se dose ensuite dans la liqueur à l'état de sulfate de baryte.

On peut remplacer ces dissolutions par une solution neutre d'iodure de potassium; l'iode mis en liberté est dosé au moyen d'une solution titrée d'hyposulfite, ou bien par une solution d'acide sulfureux titrée par l'iode.

On peut aussi introduire dans le tube à effluves de l'acide sulfurique concentré, qui, comme nous l'avons vu, dissout l'acide persulfurique sans dégagement d'oxygène, et verser ensuite dans une grande quantité d'eau; l'acide persulfurique se conserve ainsi pendant assez longtemps pour qu'on puisse le doser avec les liqueurs indiquées ci-dessus.

Ces méthodes, appliquées par M. Berthelot à l'analyse de deux échantillons cristallisés, ont donné les résultats suivants :

Oxygène excédant	Acide sulfurique S^2O^6	Rapport
8,25	85,4	10,1
10,00	94,1	9,4

Le rapport théorique $S^2O^6 = 80$ à $O = 8$ est égal à 10.

Acide en dissolution. — L'acide persulfurique en dissolution a été obtenu par M. Berthelot dans l'électrolyse de solutions d'acide sulfurique suffisamment étendues. (*Ann. de chimie et de physique* (5), t. XXI, page 181).

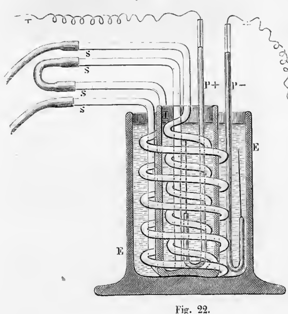


Fig. 22.

L'acide employé a pour composition

$$SO^4H + 10HO;$$

il est placé dans un vase poreux entouré d'un vase concentrique plein du même acide; un courant produit par 6 ou 9 éléments Bunsen est amené dans le liquide par deux électrodes en platine plongeant l'une dans le vase poreux, l'autre dans le compartiment extérieur; deux serpentins dans lesquels circule de l'eau froide empêchent toute élévation de température dans les liquides polaires (fig. 22).

L'acide persulfurique s'accumule dans le liquide positif; mais la concentration

de ce liquide augmente d'une manière continue, car sous l'action du courant l'eau passe plus rapidement que l'acide dans le compartiment négatif. A mesure que le liquide positif se concentre, la réaction se modifie ; tant qu'il contient plus d'eau que le liquide $SO^4H + 4HO$, le courant ne produit que l'acide persulfurique ; quand sa composition est comprise entre $SO^4H + 3HO$ et $SO^4H + 2HO$, l'électrolyse donne naissance à une combinaison de l'acide persulfurique et de l'eau oxygénée qui a pour formule $S^2O^7 + 2HO^2$ quand l'eau oxygénée atteint son maximum. Au delà de ce degré de concentration, l'eau oxygénée est détruite par l'acide sulfurique, comme on on peut le vérifier en traitant par l'acide sulfurique concentré la combinaison $S^2O^7 + 2HO^2$ préparée par l'électrolyse. La concentration limite répond à la formule $SO^4H + \frac{1}{2}HO$.

En opérant ainsi, M. Berthelot a obtenu des liqueurs renfermant 88 grammes d'acide persulfurique par litre ; exceptionnellement 125 grammes.

Chaleur de formation. En traitant d'abord par une solution d'iodure de potassium, puis par l'acide sulfureux, une solution étendue d'acide persulfurique, M. Bertholet a trouvé que :

$$S^2O^7 \text{ étendu} + SO^2 \text{ étendu} + 3HO = 3(SO^3,HO) \text{ étendu, dégage } 46^c{\cdot}0.$$

Or,

$$SO^2 \text{ étendu} + O + HO = SO^3,HO \text{ étendu, dégage } 32^c{\cdot}2.$$

Donc,

$$S^2O^7 \text{ étendu} + 2HO = 2(SO^3,HO) \text{ étendu} + O, \text{ dégage } 13^c{\cdot}8.$$

et,

$$2SO^3 \text{ étendu} + O = S^2O^7 \text{ étendu, absorbe } 13^c.8.$$

La formation de l'acide persulfurique au moyen de l'acide sulfurique et de l'oxygène est donc endothermique, comme celle de l'ozone et celle de l'eau oxygénée.

ACIDE HYDROSULFUREUX.

$$SO,HO = 33.$$

La dissolution de l'acide sulfureux dans l'eau acquiert au contact du zinc la propriété de décolorer l'indigo. Schœnbein attribuait ce phénomène à l'action oxydante de l'ozone, mais M. Schützenberger a montré qu'il était dû à l'action réductrice d'un nouvel acide du soufre formé suivant l'équation :

$$2\,SO^2 + Zn + HO = SO^2ZnO + SO,HO.$$

Si on ajoute de la tournure de zinc à une solution concentrée d'acide sulfureux, la liqueur prend en quelques instants une coloration jaune, sans dégager d'hydrogène ; elle possède alors la propriété de donner instantanément à froid, avec le sulfate de cuivre, un précipité d'hydrure de cuivre Cu^2H ; si le sulfate est en excès, elle donne à la fois du cuivre et de l'hydrure de cuivre ; elle réduit aussi les sels d'argent et de mercure ; elle fait disparaître la couleur du tournesol et de l'indigo sans la détruire complètement, car elle reparaît au contact de l'air. Cette liqueur

réductrice s'altère rapidement; elle dépose du soufre et renferme de l'hyposulfite de zinc. L'acide qu'elle contient n'a jamais pu être isolé, mais on peut préparer à l'état cristallisé son sel acide de sodium.

Hydrosulfite acide de sodium S^2O^2, NaO,HO. — Voici les indications données par M. Schützenberger pour la préparation de ce sel (*Traité de Chimie générale*, tome II, p. 301). Dans un flacon à large goulot on introduit 250 à 300 grammes de copeaux de zinc, en ayant soin de ne pas les tasser; on le remplit ensuite d'une solution concentrée de bisulfite de soude récemment préparée et bien saturée d'acide sulfureux; le flacon est ensuite bouché et plongé dans l'eau froide. Le zinc se dissout avec dégagement de chaleur, mais sans production de gaz; il se forme du sulfite neutre de soude, du sulfite de zinc et de l'hydrosulfite de soude; au bout de 15 à 20 minutes, la réaction est terminée et le liquide dépose des cristaux de sulfite double de zinc et de soude.

On verse la liqueur dans un ballon de 2 litres de capacité, aux trois quarts plein d'alcool concentré, et l'on agite vivement, après avoir fermé le ballon; un nouveau dépôt de sulfite double de zinc et de soude se forme sur les parois du vase; on décante la liqueur claire dans des flacons que l'on remplit complètement et que l'on bouche avec soin. Le liquide qui s'est un peu échauffé en se mélangeant à l'alcool fournit par refroidissement un feutrage volumineux de fines et longues aiguilles.

On jette le tout sur une toile, et on exprime rapidement après avoir lavé à l'alcool absolu; on dessèche ensuite le dépôt dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Ces diverses manipulations doivent se faire en peu d'instants pour éviter l'altération du corps qui, malgré tout, commence toujours par s'échauffer en s'oxydant. Le sel sec et effleuri dans le vide est un peu moins altérable à l'air que lorsqu'il est humide.

La formation de l'hydrosulfite de soude s'exprime par l'équation.

$$3(S^2O^4,NaO,HO) + Zn = 2(SO^2,NaO) + 2(SO^2,ZnO) + S^2O^2,NaO,HO + HO.$$

On peut encore préparer facilement l'hydrosulfite acide de sodium en remplaçant, dans une pile de Bunsen, l'acide azotique par une dissolution de bisulfite de sodium; la pile fonctionne régulièrement, et l'hydrogène qui se porte sur le bisulfite le transforme en hydrosulfite

$$S^2O^4,NaO,HO + H^2 = (SO)^2,NaO,HO + 2HO.$$

La solution d'hydrosulfite acide de sodium possède les mêmes propriétés réductrices que la solution d'acide hydrosulfureux; elle absorbe l'oxygène de l'air, elle réduit les dissolutions d'indigo et précipite les métaux des sels de cuivre, de plomb, d'argent, de mercure, de bismuth, d'antimoine et de cadmium; en même temps l'hydrosulfite se transforme en bisulfite.

Le pouvoir réducteur des dissolutions d'acide hydrosulfureux ou d'hydrosulfite acide de sodium s'évalue au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium, comme celui des dissolutions ordinaires de sulfites.

La solution d'hydrosulfite acide de sodium est fréquemment employée pour doser l'oxygène en dissolution, pour transformer l'indigo bleu en indigo blanc, pour précipiter certains métaux en poudre impalpable, pour absorber l'oxygène dans les

analyses endiométriques. Elle s'altère à la longue, même à l'abri de l'air et se transforme en hyposulfite

$$S^2O^2\,NaO,HO = S^2O^2\,NaO + HO.$$

Pour avoir une solution réductrice, qui, à l'abri de l'air, se décompose moins facilement, on ajoute un lait de chaux en excès à la solution brute d'hydrosulfite acide séparée du sulfite double de soude et de zinc ; on obtient alors la dissolution alcaline de sel neutre SO,NaO qui présente plus de stabilité que le sel acide et qui peut le remplacer dans ses applications.

ACIDE DISULFURIQUE.

$$S^2O^6,HO = 189.$$

Acide de Nordhausen. — L'acide fumant du commerce, appelé ordinairement acide de Saxe ou de Nordhausen, est un mélange contenant l'hydrate disulfurique et l'acide anhydre ou l'acide monohydraté. Il se préparait autrefois à Nordhausen dans le Harz ; on le retire aujourd'hui des usines de la Bohême où l'on traite les pyrites de fer pour la fabrication des cristaux de sulfate ferreux ou couperose verte.

Les pyrites, calcinées d'abord en vase clos, laissent dégager 12 ou 15 pour 100 de soufre qu'on utilise pour la préparation de l'acide sulfurique ordinaire ; elles acquièrent en outre un degré de porosité favorable à leur transformation en sulfate ferreux. On les abandonne ensuite au contact de l'air pendant plusieurs années, sur une aire imperméable à l'eau ; elles s'oxydent peu à peu, et se recouvrent d'efflorescences blanches de sulfate ferreux, en partie peroxydé, qu'on enlève par un lavage à l'eau. Les dissolutions ainsi obtenues, concentrées jusqu'à marquer 20°,B. laissent déposer des cristaux de sulfate de fer, $FeO,SO^3,7HO$.

Ces cristaux ou leurs eaux mères servent à la préparation de l'acide de Nordhausen.

Les eaux mères contiennent encore du sulfate ferreux qui n'a pas cristallisé, du sulfate de peroxyde de fer formé pendant l'oxydation des pyrites, et du sulfate d'alumine ; on les amène à consistance sirupeuse dans des chaudières en fonte, puis à siccité dans un four à réverbère ; enfin le résidu est encore chauffé à température modérée au contact de l'air ; on l'introduit ensuite dans des cornues en terre *a, a* (fig. 23) disposées sur deux rangs dans un fourneau de galère ; chacune d'elles est reliée avec un condenseur de même forme placé à l'extérieur du four et contenant de l'acide sulfurique concentré. Sous l'action de la chaleur, la masse laisse dégager d'abord de l'acide sulfureux étendu d'eau qu'on laisse perdre ; on n'adapte le condenseur que quand on voit se dégager les vapeurs d'acide sulfurique : les cornues sont ensuite maintenues au rouge blanc de vingt-quatre à trente-six heures environ ; à la fin de l'opération, elles ne contiennent comme résidu que du colcothar ou rouge d'Angleterre.

Les cristaux de sulfate de fer $FeO,SO^3,7HO$, desséchés et calcinés au contact de l'air, sont traités de la même manière pour préparer l'acide de Nordhausen ;

sous l'influence de la chaleur ils perdent d'abord 6 équivalents d'eau ; puis ils se décomposent en acide sulfureux, eau et sous-sulfate de peroxyde de fer

$$2(FeO,SO^3,HO) = SO^2 + 2HO + Fe^2O^3,SO^3.$$

Ce dernier composé, porté à haute température, se décompose à son tour en col-

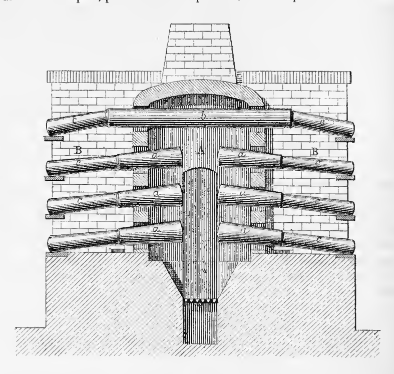


Fig. 23.

cothar et en acide sulfurique anhydre dont les vapeurs se condensent dans l'acide monohydraté

$$Fe^2O^3,SO^3 = Fe^2O^3 + SO^3.$$

L'acide de Nordhausen est un liquide huileux coloré en brun par des matières organiques ; il répand à l'air d'épaisses fumées ; il bout au-dessous de 100 degrés en dégageant des vapeurs d'acide sulfurique anhydre.

Cet acide est exempt de produits nitrés, et, pour cette raison, il est employé depuis longtemps pour dissoudre l'indigo ; 3 ou 4 parties suffisent d'ailleurs pour 1 partie d'indigo, tandis qu'il en faudrait 7 à 8 d'acide ordinaire.

Depuis quelques années, on en consomme une grande quantité pour la fabrication des dérivés sulfoconjugués de la benzine et de l'anthracène, lesquels servent à la préparation de l'éosine et de l'alizarine.

Hydrate disulfurique. — Cet hydrate peut se retirer de l'acide fumant du commerce, connu sous le nom d'acide de Nordhausen. Lorsqu'on distille ce composé,

les premiers produits qui s'échappent sont très riches en acide anhydre et se solidifient à la température ordinaire ; on les fait successivement fondre et cristalliser un grand nombre de fois en rejetant après chaque cristallisation la partie restée liquide. Lorsque les cristaux fondent à 35°, leur composition répond à la formule $SO^3,HO + SO^3$; ils forment un composé défini et non un mélange, puisque l'augmentation ou la diminution dans la proportion d'eau détermine également un abaissement du point de fusion. (Marignac, *Ann. de chimie et de physique* (3), t. XXXIX, page 193.)

Au lieu de se servir de l'acide de Nordhausen, il est préférable de faire cristalliser un mélange d'acide monohydraté et d'acide anhydre en léger excès ; en disposant ces cristaux dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, les vapeurs d'acide anhydre sont facilement absorbées, tandis que les cristaux d'acide disulfurique, n'ayant qu'une tension de vapeur insignifiante, ne sont pas altérés.

L'acide sulfurique anhydre possède la propriété de se combiner avec les sulfates neutres ; les composés qui en résultent peuvent être considérés comme des sels de l'hydrate disulfurique, lequel forme comme l'acide sulfurique des sels neutres S^2O^6,KO et des sels acides $(S^2O^6)^2,KO,HO$.

M. Jacquelain a obtenu le sel de potassium en évaporant une solution formée dans la proportion de 1 équivalent de sulfate de potasse et 1 équivalent et demi d'acide sulfurique ordinaire. Ce sel s'est déposé en aiguilles fusibles à 210°, solubles dans l'eau bouillante. (*Annales de chimie et de physique* (2), t. LXX, p. 311.)

Il est décomposé par une grande quantité d'eau et devient du sulfate acide de potasse

$$2(S^2O^6,KO) + 2HO = 2(S^2O^6,KO,HO).$$

Schultz-Sellak a obtenu le sulfate acide $(S^2O^6)^2,KO,HO$ sous forme de prismes transparents fondant à 168°, en dissolvant le disulfate neutre dans l'acide fumant

$$S^2O^6,KO + S^2O^6,HO = (S^2O^6)^2KO,HO.$$

Le même chimiste a obtenu les disulfates de baryum et d'argent en dissolvant les sulfates neutres dans l'acide sulfurique fumant. (*Deutsch. Chem. Gesell.*, IV, page 109.)

ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ

$SO^3, HO = 49.$

L'acide sulfurique, à cause de ses nombreux usages, est préparé en grand dans l'industrie; les chimistes n'ont à se préoccuper que de sa concentration et de ses impuretés.

Dans la partie de l'*Encyclopédie chimique* consacrée exclusivement à l'industrie, M. l'ingénieur Sorel a exposé tous les détails de cette importante fabrication. Avec sa permission, nous reproduisons ici, textuellement, les parties de son savant article qui nous ont paru nécessaires pour faire comprendre la disposition des appareils et la théorie des principales phases de l'opération.

HISTORIQUE.

La fabrication de l'acide sulfurique, pratiquée par les alchimistes dès le huitième siècle, resta encore plusieurs centaines d'années dans l'enfance[1]. En réalité, elle n'entra dans sa phase industrielle que vers la première moitié du dix-huitième siècle.

Les renseignements sur les débuts de cette industrie manquent presque complètement. On sait seulement qu'à l'origine on fabriquait l'acide sulfurique par la décomposition du vitriol vert sous l'action de la chaleur, comme l'avaient fait les anciens alchimistes. Plus tard, on recourut, comme Basile Valentin, à la combustion du soufre dans des vases humides. Ce procédé (perfectionné à ce que l'on croit par Cornelius Drebbel) fut introduit en Angleterre où le droguiste Ward fonda la première fabrique importante à Richmond, près de Londres, en 1740.

Les appareils de Ward consistaient en grands récipients de verre cubant jusqu'à 300 litres, et disposés par batteries dans des bains de sable : ces vases étaient munis d'une tubulure horizontale, où l'on déposait sur un têt une capsule de fer chauffée au rouge et chargée d'un mélange de soufre et de salpêtre; la charge faite

1. L'Arabe Geber le préparait par la distillation sèche de l'alun ou du vitriol vert, d'où son nom de *spiritus vitrioli romani*. Plus tard Basile Valentin, dans son *Currus triumphalis antimonii*, décrit la fabrication d'un liquide dissolvant les métaux obtenus par combustion d'un mélange de soufre et de salpêtre : mais il tenait pour différents les acides obtenus par ces deux procédés. C'est Libavius en 1595 qui en démontra l'identité.

on fermait la tubulure et on laissait s'achever la combustion. De l'eau versée au fond des récipients se chargeait de l'acide formé et on répétait l'opération jusqu'à ce que le liquide ainsi obtenu fût assez riche pour être concentré dans des cornues en verre.

Malgré son imperfection, la méthode de Ward produisit une révolution dans cette branche de l'industrie, et l'*huile de vitriol*, qui coûtait environ 100 francs le kilogr., tomba à 5 fr. 75.

Les vases en verre de Ward ne tardèrent pas à être abandonnés pour être remplacés par des appareils en plomb; mais il y avait loin encore de ces appareils primitifs aux vastes chambres employées par l'industrie moderne. Le docteur Rœbuck qui paraît en avoir le premier installé (à Prestonpans en Écosse) se servait d'abord de vases de 6 pieds de surface, où l'on introduisait, par une porte, un petit wagonnet chargé du mélange de soufre et de salpêtre (1746). La nouvelle industrie prit un essor assez rapide en Angleterre; ce pays en garda pendant plusieurs années le monopole.

C'est en 1766 seulement que cette fabrication fut introduite en France, à Rouen, par Holker; huit ans après, elle y reçut un important perfectionnement, La Follie ayant imaginé d'envoyer de la vapeur d'eau dans les chambres pendant la combustion du soufre.

En 1793 Clément et Desormes indiquèrent le rôle que joue l'oxygène de l'air dans la production de l'acide sulfurique, et montrèrent qu'on peut réduire de beaucoup la quantité de salpêtre nécessaire, en faisant passer un courant continu d'air dans les chambres.

En 1834, on installa à Rouen la fabrication continue de l'acide, avec plusieurs grandes chambres communicantes. Aussitôt le rendement augmenta; jusque là 100 parties de soufre ne donnaient au maximum que 150 parties d'acide monohydraté; du même coup la consommation de nitrate fut considérablement diminuée. En 1835, Gay-Lussac installa à l'usine de Chauny le premier appareil qui porte son nom, et parvint à réduire encore dans une très forte proportion les pertes de produits nitreux.

Jusqu'à cette époque, le soufre de Sicile était exclusivement employé à la fabrication de l'acide sulfurique; mais en 1838 le monopole du commerce d'exportation du soufre, qui antérieurement était libre, fut concédé par le gouvernement napolitain à la maison Taix et Cie de Marseille, et le prix de cette matière première s'éleva immédiatement de 12 fr. 50 à 35 francs par 100 kilog. Cette hausse subite détermina les fabricants d'acide sulfurique à substituer au soufre les sulfures métalliques, tels que les *pyrites*. Des essais avaient déjà été tentés dans cette voie. En 1835, Perret avait réussi à brûler les pyrites, d'autres suivirent bientôt son exemple, et l'emploi des pyrites, loin de disparaître avec le monopole du soufre, prit de jour en jour une plus grande extension; si bien qu'aujourd'hui la majeure partie des usines emploient exclusivement comme matière première les sulfures métalliques. On s'attacha de plus en plus à améliorer le grillage de ces matières au point de vue de l'extraction de l'acide sulfureux, et on arrive aujourd'hui à les brûler assez complètement pour utiliser les pyrites de fer grillées comme minerai de fer.

Enfin citons parmi les perfectionnements récemment apportés, la tour de con-

centration établie par Glover dans une usine de Newcastle en 1861, et dont l'emploi s'est rapidement étendu dans la plupart des fabriques de l'Angleterre et du continent.

PRINCIPES GÉNÉRAUX.

La fabrication de l'acide sulfurique comporte deux phases distinctes:

1° La combustion du soufre qui sert à produire l'acide sulfureux; 2° l'oxydation de cet acide pour le convertir en acide sulfurique hydraté.

La combustion du soufre à l'air commence vers 250° et continue sous l'influence d'un courant convenablement réglé. Les pyrites, et notamment le bisulfure de fer, portés à une température convenable dans des fours spéciaux, traversés par un courant d'air réglé, brûlent également, et leur combustion s'entretient d'elle-même; le soufre est transformé en acide sulfureux et le métal est oxydé.

Avec le soufre comme avec les pyrites, la première opération est donc aussi facile à réaliser que la combustion de la houille.

La deuxième opération est plus délicate. Pour oxyder l'acide sulfureux, on est obligé de recourir à un des composés oxygénés de l'azote. Ceux-ci lui cèdent une portion de leur oxygène et sont réduits à l'état d'oxydes inférieurs, lesquels fixent de nouveau l'oxygène de l'air pour l'abandonner encore à l'acide sulfureux. Cette action peut se prolonger indéfiniment, avec une perte minime de produits nitreux, pourvu que certaines conditions soient remplies: ainsi, il faut que la température soit comprise entre 40° et 60° et qu'il y ait une quantité de vapeur d'eau convenable dans le mélange gazeux.

Les corps qui réagissent sont tous à l'état gazeux ; ils occupent donc, par rapport au produit définitif, un volume énorme, d'autant plus grand que, l'oxygène nécessaire étant emprunté à l'air atmosphérique, les appareils sont traversés par tout l'azote qui l'accompagne, et qui forme, comme on sait, 79 pour 100 du volume de l'air. Ce volume énorme d'azote dilue les gaz réagissant et retarde leur action. Quand on emploie les pyrites, il est encore plus considérable, puisque, outre l'air nécessaire à la transformation complète du soufre en acide sulfurique, il faut encore l'air nécessaire à l'oxydation du métal qui l'accompagne.

D'autre part, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est loin d'être instantanée. Elle résulte, comme nous l'avons vu, de l'action du bioxyde d'azote qui transporte l'oxygène atmosphérique sur l'acide sulfureux. Or, avec les quantités de produits nitreux employés dans la pratique, on peut compter que le bioxyde d'azote doit s'oxyder et se réduire une cinquantaine de fois, pour oxyder complètement l'acide sulfureux[1]. Cette double réaction exige des heures entières; il faut donc, dans l'établissement des chambres de plomb, tenir compte non seulement du volume initial des gaz réagissants, mais encore du temps nécessaire à leur transformation. Cette considération amène à admettre, comme minimum, une capa-

1. Il est clair que ceci n'est qu'une image, car le phénomène est continu et ne se passe pas par phases séparées et successives, comme on pourrait le conclure de la phrase ci-dessus : il est probable que les deux phases d'oxydation et de réduction ont lieu simultanément en des points différents des chambres suivant les proportions de gaz en présence.

cité de 500 litres pour une production de 1 kilog. d'acide par 24 heures, quand on emploie les pyrites comme matière première.

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

SOUFRE ET PYRITES.

L'acide sulfurique au soufre, par suite de sa pureté plus grande, est préférable pour la fabrication de l'acide concentré, au moins quand il est destiné à certains usages. Celui qu'on obtient avec les pyrites est bien inférieur au point de vue de la pureté, mais convient parfaitement cependant pour la préparation des principaux produits formant la base de la grande industrie chimique, tels que le sulfate de soude, les superphosphates, etc.

Soufre brut. — Lorsqu'on fait usage du soufre, on emploie généralement celui de Sicile : en Autriche on fait usage de soufre venant des environs de Cracovie. Il est probable qu'aux États-Unis d'Amérique on utilise en partie celui qui provient des grands gisements situés dans le district de Humboldt.

Le soufre brut de Sicile est livré au commerce sous trois qualités différentes. On emploie généralement pour la fabrication de l'acide sulfurique la troisième qualité, la moins pure, présentant une coloration brunâtre et renfermant une quantité sensible de poussières.

La seule épreuve à faire subir au soufre dans les usines consiste à brûler un échantillon de quelques grammes, et à déterminer le taux des cendres qui ne dépasse généralement pas 2 pour 100.

Soufre provenant de l'épuration du gaz. — Après avoir servi 30 ou 40 fois, le mélange de Laming, qui sert à enlever l'hydrogène sulfuré au gaz d'éclairage, arrive à contenir de 40 à 65 pour 100 de soufre et devient impropre à l'épuration du gaz, mais, par contre, constitue un bon minerai de soufre. Avant de l'utiliser à la fabrication de l'acide sulfurique, on commence par l'épuiser par l'eau pour en extraire les produits ammoniacaux et les sulfocyanures qui ont une assez grande valeur, puis la matière desséchée est brûlée dans des fours à étages.

La houille contenant environ 1 pour 100 de soufre, on conçoit que les usines à gaz d'une grande ville comme Paris ou Londres pourraient livrer à la fabrication de l'acide sulfurique une quantité de soufre très importante.

Pyrites. — La pyrite dont on se sert dans l'industrie est un bisulfure de fer FeS^2, mélangé d'une proportion plus ou moins grande d'autres sulfures, pyrite de cuivre, cuivre panaché, blende, galène, etc., et de quelques autres minéraux comme le quartz.

La pyrite de fer se présente sous deux formes principales : la pyrite cubique ou pyrite *jaune* se trouve généralement en filons dans les roches ignées. Elle ne s'effleurit pas à l'air ; sa densité varie de 4,9 à 5,1, elle est ordinairement arsenicale.

La pyrite prismatique ou pyrite *blanche* existe le plus souvent à l'état de dépôts

dans les terrains sédimentaires. Elle est d'une teinte blanchâtre tirant sur le gris : sa densité est un peu plus faible que celle de la pyrite jaune (4,65 à 4,9) : elle se recouvre à l'air d'efflorescences blanchâtres constituées par de petits cristaux de sulfate ferreux, imprégnés d'acide sulfurique.

A côté de ces deux combinaisons du soufre avec le fer, on rencontre encore la pyrite magnétique Fe^7S^8.

La pyrite cuivreuse ou *chalkopyrite* $FeCuS^2$ se rencontre assez rarement à l'état pur ; sous cette forme elle contient :

Fer.	30,53
Cuivre	34,58
Soufre	34,88
	99,999

Le plus souvent elle est mélangée à la pyrite ordinaire dont elle rehausse l'éclat. Elle se trouve généralement en masses cristallines contenant rarement plus de 4 pour 100 de cuivre.

Chauffé au contact de l'air, le bisulfure de fer se transforme en sulfate basique si la température est peu élevée, en oxyde rouge si elle atteint un degré convenable (Berzélius), et, dans les deux cas, dégage abondamment de l'acide sulfureux. En outre on observe, pendant toute la durée de la réaction, des fumées blanches qui indiquent la présence d'acide sulfurique anhydre. Cet acide provient de la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène atmosphérique déterminée par le contact de ces gaz avec l'oxyde de fer chauffé (Scheurer-Kestner).

ACIDE NITRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Le nitrate de soude du Chili est décomposé par l'acide sulfurique, soit à part pour fournir de l'acide nitrique que l'on introduit ultérieurement dans les chambres, soit dans les fours mêmes où se produit l'acide sulfureux, et les vapeurs nitreuses sont dirigées avec ce dernier gaz dans les appareils de fabrication.

VAPEUR D'EAU.

Depuis Davy, on sait que les gaz nécessaires à la fabrication de l'acide sulfurique ne réagiraient pas s'ils étaient absolument secs. Il faut donc introduire de l'eau dans les chambres de plomb. Presque partout l'eau est fournie à l'état de vapeur, sous une pression variant de $^1/_{10}$ à $^1/_2$ atmosphère. Cette vapeur a en outre l'avantage de mélanger les gaz et d'entretenir une température convenable dans les chambres.

Théoriquement 1 kilogr. de soufre fournit 2 kilogr. d'acide sulfureux, qui ont besoin de 0,5 kilogr. d'oxygène, et 0,56 d'eau pour fournir $3^k,06$ d'acide monohydraté. Mais pratiquement on a été amené à fabriquer dans les chambres de l'acide ne pesant que 52° à 53° B. qui ne contient que 70 pour 100 d'acide monohydraté. De plus, comme les gaz qui s'échappent sortent chargés de vapeur d'eau, il faut en réalité $2^k,02$ d'eau pour 1 kilogramme de soufre.

Si on se tient beaucoup au-dessous de cette dose la marche des chambres devient

très irrégulière, et on voit apparaître des cristaux particuliers (*cristaux des chambres*): c'est l'indice de la plus mauvaise marche. Si l'on dépasse cette dose l'acide est trop étendu ; on augmente les frais de concentration et les produits nitreux agissent moins efficacement.

AIR.

L'introduction de l'air est réglée par le tirage des fours et par le tirage à la sortie des chambres. Nous venons de voir que 1 kil. de soufre exige $1^k,5$ d'oxygène pour se convertir en acide sulfurique. Si on donne trop peu d'air la transformation n'est naturellement pas complète : il faut en donner pratiquement un léger excès ; mais, d'après les observations de tous les fabricants, un grand excès d'air n'est pas moins nuisible. Il faut donc veiller avec soin au réglage du tirage.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX AVEC LE SOUFRE.

Le soufre brûle facilement en donnant peu de cendres ; aussi les fours où on l'emploie sont d'une construction très simple ; la fig. 24 représente un modèle très usité.

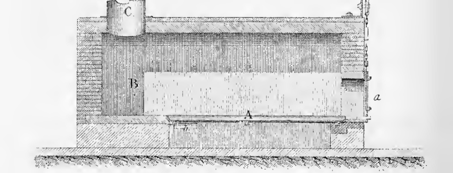


Fig. 24. — Échelle 1/40.

Le soufre brûle dans une cuvette en fonte A, à rebords peu inclinés, mesurant de 7 à 10 centim. de hauteur, sauf sur le devant où ils n'ont que 2 à 3 centim. de façon à faciliter l'enlèvement des cendres. Au delà de la cuvette règne une chambre B qui permet aux vapeurs de soufre entraînées de se mélanger avec l'air et de brûler avant d'arriver à la manche de départ C ; *a* est une porte à contrepoids ; on règle l'ouverture à la demande du four. La cuvette de foute recouvre une chambre où circule de l'air par le carneau *b* de façon à refroidir la cuvette et à s'opposer à la sublimation du soufre. Plusieurs fours sont groupés ensemble de façon à donner plus de régularité à la production. On y brûle généralement de 70 à 80 kilogrammes par 24 heures. Le soufre est introduit généralement en 6 charges.

D'habitude ces fours servent à la décomposition du nitrate ; dans ce cas le mélange d'acide sulfurique et de nitrate est placé dans des marmites assez grandes pour que la matière ne déborde pas dans le four, et munies de pieds suffisamment hauts pour

se trouver au-dessus de la couche de soufre en combustion. Échauffé par la flamme, le mélange entre en réaction, et dégage d'abord de l'acide hypoazotique puis de l'acide nitrique, et de nouveau de l'acide hypoazotique; grâce à la chaleur qui règne dans le four, ces produits nitreux restent à l'état de vapeurs, et se mélangent intimement avec l'acide sulfureux et l'air.

Au lieu de marmites, on emploie également des caisses en fonte, que l'on fait glisser sur des rails situés au-dessus du niveau du soufre en combustion.

L'allumage de ces fours est très simple : ou bien on allume le soufre avec une tige de fer rouge, ou bien on chauffe préalablement la cuvette par un petit foyer disposé en dessous, de façon que le soufre prenne feu spontanément; lorsque l'on fait la charge on ouvre progressivement le registre afin que l'air soit chassé régulièrement par l'acide sulfureux sans qu'on soit exposé, soit à une explosion, soit à une extinction. La température du four s'élève peu à peu et, après quelque temps de marche, elle est assez haute pour que les charges s'enflamment d'elles-mêmes.

Après chaque nouvelle charge de soufre, on prépare le mélange pour acide nitrique[1] dans les marmites ou les caisses, et on les introduit sur le soufre enflammé. L'opération finie, on retire les marmites, on verse leur contenu encore liquide sur une dalle de fonte où le bisulfate se solidifie, on enlève les cendres, et l'on recommence une charge.

L'ouvrier doit veiller à ce que la température ne s'élève pas à tel point qu'il se volatilise du soufre. Une sublimation de ce corps cause non seulement une perte de matière, mais encore le soufre, arrivant dans les chambres, s'y condense en formant sur l'acide un dépôt laiteux qui nuit au travail des chambres. Le soufre doit brûler avec une flamme bleue; quand elle devient brune, cela veut dire qu'il se volatilise du soufre; on doit dès lors chercher à refroidir le four en augmentant la circulation de l'air sous la sole, et en diminuant l'énergie du tirage, et, par suite l'intensité de la combustion. Quelquefois les portes du four sont munies d'un registre que l'ouvrier ouvre ou ferme à volonté : quand il n'en est pas ainsi, on modère le tirage à volonté en faisant reposer la porte à coulisse du four sur un coin qui règle la hauteur disponible pour la rentrée de l'air.

Ces deux artifices sont parfois insuffisants; on a cherché à se rendre maître de la température en formant les parois latérales et le dessus du four avec des plaques de fonte, entre lesquelles on peut faire circuler un courant d'air. Ces fours travaillent bien, mais la fonte est rapidement attaquée. On a quelquefois aussi l'habitude pour refroidir le four de mouiller le soufre, avec 5 à 6 parties d'eau pour 100 de matière: mais il est encore préférable d'utiliser le dessus du four pour y sécher des matières capables d'absorber une grande quantité de cha-

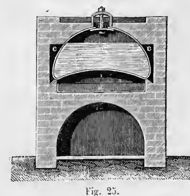


Fig. 25.

1. Pour que ce mélange reste liquide, on emploie un peu plus d'acide à 52° B que ce qui correspondrait à la production du bisulfate de soude.

leur, ou de former le plafond de la chambre à combustion avec le fond d'une chaudière destinée à échauffer les liquides.

On a même utilisé la chaleur des fours pour produire la vapeur nécessaire aux chambres, ainsi qu'on le voit sur la fig. 32.

La forme de la chaudière rappelait celle des anciennes chaudières dites à tombeau. Le soufre brûlait sur la sole en fonte *a*, comme dans le four précédemment décrit, les gaz produits circulaient d'abord sous le fond du générateur, puis sur les côtés par les carneaux CC, d'où ils se rendaient, convenablement refroidis dans la manche de départ.

Cette disposition procurait une assez grande économie de combustible puisqu'on utilisait à la production de la vapeur un excès de chaleur nuisible; d'ailleurs la tôle des chaudières n'était pas sensiblement altérée parce qu'elle ne pouvait pas se surchauffer et qu'elle n'était pas exposée à l'air: l'attaque était si peu rapide que dans une fabrique de M. Kuhlmann, on a pu, après un travail de 7 années, remettre les générateurs en service, en les retournant seulement bout pour bout. On a cependant renoncé à cette disposition, qui présentait les mêmes inconvénients que tous les appareils à deux fins : la combustion du soufre n'étant pas continue, la production de vapeur était absolument irrégulière.

Inconvénients des fours discontinus. — Les fours des types précédents présentent les mêmes inconvénients que tous les foyers à alimentation intermittente.

La matière à brûler au lieu d'être fournie au fur et à mesure des progrès de la combustion, est chargée brusquement à des intervalles éloignés, de sorte que la quantité de soufre brûlant sur la sole varie constamment et d'une façon brusque. La quantité d'air à fournir est donc incessamment variable, et l'on n'est pas dans les conditions de régularité exigées pour la bonne marche des chambres. Au moment où l'on ouvre la porte pour décrasser, charger de nouveau et changer les marmites, le tirage est absolument modifié, et, suivant les circonstances, il s'engouffre un excès d'air dans les chambres, ou, au contraire, de l'acide sulfureux est refoulé au dehors. Pour remédier à ces inconvénients, on s'est attaché à fractionner les fours en plusieurs compartiments qu'on charge alternativement. Mais cette solution n'est qu'un palliatif, et est loin de présenter les avantages d'un four à marche continue où le combustible arrive à la demande du foyer, et où par conséquent le réglage devient facile à établir.

Four Blair (fig. 26 et 27). — Cet appareil est divisé en trois parties distinctes, dont chacune correspond à une des fonctions que remplit le four ordinaire. Dans un premier compartiment la volatilisation du soufre est produite par une combustion incomplète; dans un second s'achève la combustion du soufre, et dans un troisième a lieu le dégagement des vapeurs nitreuses, et leur mélange avec l'acide sulfureux. Ainsi dans le four Blair, l'alimentation a lieu avec de la vapeur de soufre et non plus avec du soufre solide ou liquide.

La vaporisation du soufre se produit dans une chambre surbaissée de 3 mètres de longueur, sur 2 mètres de largeur et $0^m,30$ de hauteur. La sole A, au lieu d'être en fonte comme dans les fours ordinaires, est en briques soigneusement assemblées; elle a une légère pente vers la paroi antérieure et se relève légèrement à

60 centimètres de la porte. Sur ce plan incliné on relève toutes les vingt-quatre heures

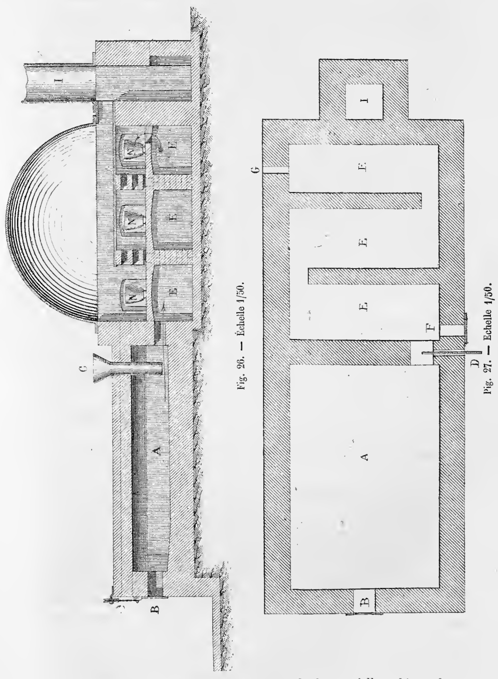


Fig. 26. — Échelle 1/50.

Fig. 27. — Échelle 1/50.

les cendres produites dans la journée précédente, de façon qu'elles achèvent de se

brûler, puis on les retire le lendemain. La charge peut se faire de deux façons : ou bien on alimente d'un seul coup le four de la quantité de soufre nécessaire au travail de vingt-quatre heures par la porte à coulisse B, qui est muni d'un registre pour l'admission de l'air ; ou bien on introduit le soufre par un large tuyau en fonte C, traversant la voûte et descendant près de la sole. Ce tuyau est protégé par une pièce de poterie. On a soin de tenir l'entonnoir et le tuyau C remplis de soufre et le four est alimenté par le soufre qui fond à la partie inférieure.

On règle l'admission de l'air de façon à brûler seulement dans cet avant-foyer une faible portion du soufre, qui détermine la volatilisation du reste. Dans ce four, on a donc à éviter les pertes de chaleur, au lieu de chercher à les augmenter comme dans les autres; aussi les parois sont-elles formées non de plaques métalliques, mais de murs dont l'épaisseur est d'une brique et demie.

Les vapeurs de soufre, accompagnées d'un peu d'acide sulfureux, s'échappent par un carneau, muni d'un registre à coulisse D, et passent dans la chambre à combustion E, en maçonnerie: cette chambre a $2^{m},60$ de longueur, sur 2 mètres de largeur, et son plafond est formé par la sole de la chambre destinée à la décomposition du nitrate : cette sole est en dalles réfractaires. Les vapeurs en y entrant rencontrent un courant d'air qui pénètre par l'ouvreau F, et est réglé au moyen d'un registre. Elles circulent dans cette chambre qui est divisée en trois compartiments par deux murs en chicane; dans le troisième compartiment la combustion doit être complète : un regard G est pratiqué pour qu'on puisse vérifier que la quantité d'air introduite en F est suffsante; ce que l'on reconnaît à l'absence de flammes lors de l'ouverture du regard.

De la chambre à combustion, l'acide sulfureux, mélangé d'azote et d'air, s'élève dans le troisième compartiment, où il circule autour des caisses à nitrate N qu'il échauffe : des murs à claire-voie forcent les gaz à se mélanger avec les vapeurs nitreuses.

Le four à nitrate d'une hauteur de $0^{m},45$ est muni de trois portes de chargement correspondant aux intervalles des murs.

Les gaz sulfureux et nitreux mélangés s'échappent enfin du four, et commencent à se refroidir en se détendant sous la grande cloche de fonte H; enfin ils arrivent à la cheminée de tirage I, haute de $7^{m},20$ qui les conduit à un réfrigérant ordinaire; long de $5^{m},40$, large de $1^{m},60$ et haut de $0^{m},45$, sur lequel circule un courant d'eau.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX AU MOYEN DES PYRITES.

Préparation mécanique.— La pyrite, telle qu'elle sort des mines, se présente en morceaux de grande dimension, ou *pyrite roche*, accompagnés, suivant la provenance, d'une proportion plus ou moins considérable de *menu* ou *poussière.* Quand on enrichit les pyrites par lévigation, le lavage sépare, en outre, une quantité assez considérable de poudre très fine. On conçoit qu'on arriverait à une marche des plus défectueuses si l'on cherchait à brûler la pyrite telle qu'elle arrive à l'usine. Si l'on chargeait un mélange de gros fragments et de poussières, il est clair qu'en certains points la pyrite en poussière boucherait tous les interstices, et arrêterait la circulation de l'air, tandis que le tirage ferait passer tout l'air sur d'autres parties

du four, où la température s'élèverait assez, par suite de l'énergie de la combustion, pour déterminer la fusion du monosulfure de fer produit, et la formation de loupes volumineuses qui achèveraient de boucher le four. De plus les fragments les plus volumineux seraient mal brûlés à l'intérieur.

D'ailleurs, on conçoit que pour la pyrite, comme pour tous les combustibles, il doit y avoir une relation entre la grosseur des morceaux la plus convenable et la forme ou la marche du four.

On est donc amené à opérer sur la pyrite livrée par les mines un cassage et un triage préliminaires, de façon à envoyer autant que possible aux fours des fragments de dimension uniforme. La grosseur des morceaux varie suivant la disposition des fours et la nature du minerai.

Ce triage préliminaire sépare donc une notable proportion de menus, qu'il faut chercher à utiliser. Tantôt on les brûle dans des fours spéciaux, dits *fours à poussière*, tantôt on les agglomère avec une petite proportion d'argile, pour en faire une masse plastique, que l'on moule en briquettes présentant les mêmes dimensions que les fragments précédemment obtenus. A Freiberg, on emploie, pour le moulage, un mélange parfaitement intime de pyrites arrosées avec de l'acide sulfurique étendu, et de quelques centièmes d'argile. On obtient ainsi des boules qui, après dessication, se délitent moins que les fragments naturels. Mais l'emploi de l'argile présente le grave inconvénient de ralentir la dernière période de combustion et de faire perdre, par suite, une certaine portion du soufre.

Dans beaucoup d'usines on obtient un bon résultat en broyant finement les poussières, et les arrosant de façon à en former un mortier gras qu'on met sécher sur les fours. Il se forme un peu de sulfate basique qui agglomère les grains, on concasse ensuite les galettes obtenues, pour les faire passer au four avec les morceaux.

Le cassage des pyrites nécessite l'emploi d'appareils mécaniques qui diffèrent suivant la nature et la dureté du minerai employé.

Fours à grilles de Marseille. — Les fours employés pour le grillage des pyrites dans les fabriques des environs de Marseille présentent les dispositions indiquées par

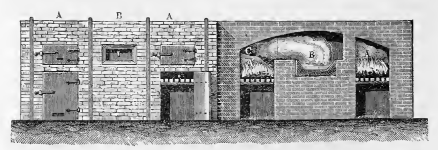


Fig. 28.

les figures 28 et 29. Chaque four possède deux grilles, plates, rectangulaires, formées de barreaux à section carrée, laissant entre eux des intervalles de 3 centimètres. Les gaz produits par la combustion sur la grille A′ s'échappent directement par le carneau O; ceux qui proviennent de la grille A sont amenés au même car-

neau par le conduit courbe *d*, séparé par la murette *c c* de la cage à nitrate. Celle-ci contient une auge B en fonte ou en grès inattaquable; la disposition adoptée a pour but de mettre la marmite à nitrate à l'abri des effets d'une température trop élevée.

L'entrée de l'air a lieu par des orifices munis de registres ménagés dans les portes.

On charge d'habitude sur ces grilles 300 kilogrammes toutes les trois heures; soit pour les deux grilles 2400 kilogrammes par jour. Les fragments de pyrites employés sont de la grosseur d'une pomme.

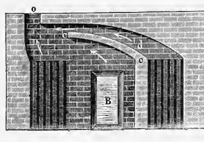


Fig. 29.

Lorsque la combustion est à peu près terminée, l'ouvrier enlève avec une sorte de fourche les résidus, et charge de la pyrite neuve, mais en ayant soin de laisser une certaine épaisseur de pyrite brûlée afin d'entretenir dans le four la chaleur nécessaire à la combustion. L'ouvrier est donc obligé de trier, d'après leur aspect, les morceaux à enlever et ceux dont la combustion n'est pas encore terminée, aussi est-on obligé, pour simplifier son travail et accélérer l'opération, d'employer la pyrite en fragments assez gros, et de n'avoir qu'une faible hauteur de charge; de sorte qu'il reste une proportion de soufre assez forte, 6 à 8 pour 100. De plus, les deux grilles étant commandées par le même carneau, on est exposé à de fréquentes irrégularités de tirage.

APPAREILS POUR LA TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE.

Conduites entre les fours et les chambres. — Les gaz sortent des fours à une température très élevée, variable, ainsi que nous l'avons vu, suivant les fours. Comme le travail des chambres de plomb exige que la température du mélange gazeux, à l'entrée, ne dépasse pas 40 à 60°, il faut interposer entre les fours et les chambres des appareils réfrigérants. On abaisse déjà la température quand on dispose sur les fours des chaudières à concentration, mais ce refroidissement n'est pas suffisant; d'ailleurs beaucoup de fabricants n'emploient pas ce moyen pour éviter les dangers d'une fuite d'acide arrivant dans le four. Dans les usines modernes, on adopte le moyen le plus simple et le plus économique à la fois, qui consiste à faire passer les gaz des fours dans une tour à concentrer de Glover. Dans les anciennes usines, on prolongeait la conduite de départ des fours par un carneau de maçonnerie, dont le ciel était formé par le fond de chaudières à concentration. Toutefois ce canal ne doit pas avoir une trop grande longueur, sans cela la maçonnerie serait attaquée si les gaz se trouvaient amenés à la température à laquelle l'acide nitrique commence à se condenser. Mais ce moyen était presque toujours insuffisant, aussi était-on forcé à faire circuler les gaz dans des appareils appelés *réfrigérants*, qui consistaient en longs canaux en plomb à section rectangulaire sur lesquels circulait de l'eau. Ces réfrigérants s'attaquaient très vite et étaient d'un entretien très coûteux.

Au départ des fours, quand la conduite est en l'air, au lieu de construire des canaux très encombrants en maçonnerie qui conservent aux gaz leur chaleur, on les mène souvent par des tuyaux en fonte tels que ceux représentés fig. 50. Ces

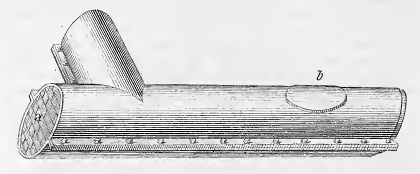


Fig. 50.

tuyaux sont généralement en deux pièces réunies par des boulons : cette disposition permet de les démonter plus facilement. De plus, comme les poussières entraînées protègent le bas des tuyaux contre les vapeurs acides, on peut souvent se contenter, lorsqu'ils sont trop corrodés, de changer la partie supérieure. Il est bon de disposer de place en place des regards *b* pour nettoyer l'intérieur. Les coudes sont formés par des pièces en T dont un des bouts est bouché par une porte en maçonnerie, que l'on démolit pour visiter l'intérieur des tuyaux.

Malgré les chambres à poussières, il y a toujours des dépôts formés dans l'intérieur de ces tuyaux. Ces dépôts sont quelquefois pulvérulents, quelquefois très durs, quelquefois ils sont complètement imbibés d'acide et formés en partie de sulfate de fer basique.

Lorsque les pyrites sont arsenicales, l'acide arsénieux se sublime dans ces canaux et souvent on peut le voir à l'œil nu sous forme de paillettes brillantes. On trouve généralement les poussières plus riches en sélénium ou en thallium que le minerai employé.

CHAMBRES DE PLOMB.

Nous avons déjà fait ressortir qu'une des difficultés spéciales à cette industrie consiste dans l'emploi de masses énormes de gaz qui ne réagissent que lentement et qu'il faut par conséquent emmagasiner pendant plusieurs heures. Il faut donc recourir à l'emploi de vases réellement immenses, formés de matériaux inattaquables aux vapeurs acides et à l'acide sulfurique, présentant des garanties absolues d'étanchéité, et enfin d'une installation et d'un entretien assez peu dispendieux pour être réellement pratiques.

Nous avons vu aussi que, dès le début de cette industrie, lorsqu'on commença à recourir à l'emploi de vastes appareils, on a employé le plomb pour les construire; c'est en effet de tous les métaux usuels le seul qui résiste convenablement aux réactifs employés à la fabrication de l'acide sulfurique. Ce métal présente de grands avantages; il est malléable et se soude sur lui-même très facilement : il se prête

donc à la construction de pièces de toute forme et de toute dimension; après usage, il perd peu de sa valeur commerciale et les boues de sulfate de plomb retirées des vieilles chambres peuvent servir à régénérer le métal; par contre, il est très lourd et trop mou pour qu'on l'emploie sans recourir à de grandes charpentes pour consolider les appareils, enfin son prix élevé rend très onéreux les frais de premier établissement.

On a proposé diverses substances pour la construction des chambres de plomb et on a essayé successivement tous les corps capables de se réduire en lames minces : plaques de schiste, de basalte fondu, de verre, de poterie, de gutta-percha, etc. Les premiers de ces corps devaient être soudés ensemble avec un mélange de soufre et de sable fin, ou de verre pilé; le prix de revient était certainement moins élevé que celui du plomb, mais ils nécessitaient l'emploi d'un très grand nombre de joints dont il était très difficile de garantir l'étanchéité absolue : ils résistaient moins bien que le plomb à l'action prolongée des acides et se prêtaient beaucoup moins que lui aux réparations et à l'établissement des raccords nécessaires.

La gutta-percha qui possède, comme le plomb, la propriété de se souder facilement sur elle-même, ne présente pas ces inconvénients, et comme elle est beaucoup plus légère que le plomb, elle pourrait, malgré son prix élevé, coûter réellement moins cher; mais elle commence déjà à se ramollir à la température des chambres de plomb, et se laisse corroder par les vapeurs nitreuses; d'après Krafft la gutta-percha est attaquée dans les chambres six fois et demie plus vite que le plomb. Le plomb est donc, en réalité, la seule matière utilisable pour la construction des chambres.

Construction des chambres de plomb (Fig. 51). — Pour pouvoir vérifier facilement l'étanchéité des chambres et pour déterminer la circulation par gravité des liquides qui y sont produits jusqu'aux réservoirs et aux vases de concentration, on a depuis longtemps renoncé à construire ces appareils sur le sol et, dès lors, on a pris le parti de les élever assez pour utiliser comme ateliers et magasins l'espace libre situé en dessous.

Il faut donc établir un système de charpente pour supporter la carcasse en bois de la chambre et l'énorme poids de plomb qui la constitue. Suivant la disposition de l'usine et la destination du rez-de-chaussée on élève plus ou moins cette charpente et on la supporte soit sur des murs en maçonnerie, soit sur des piliers en pierres ou en briques, soit sur des poteaux en bois ou en fonte.

Quand on emploie des piliers en briques, ou en pierres (non calcaires si c'est possible), il est bon de les préserver, par une bonne couche de goudron, contre les fuites d'acide.

Les piliers en fonte durent presque indéfiniment quand on a soin de les couvrir d'une peinture entretenue en bon état.

Sur ces poteaux, on fait porter par l'intermédiaire de sous-poutres, renforcées par des contre-fiches, des poutres moisées. Les solives du plancher des chambres portent sur ces moises; on cloue dessus un plancher en ayant soin de bien loger les pointes dans l'épaisseur du bois, pour ne pas déchirer plus tard les feuilles de plomb.

En dessus de ce plancher se dresse la charpente de la chambre composée de

potelets verticaux assemblés dans deux sablières. Tantôt ces potelets sont libres du haut en bas, tantôt ils sont entretoisés,

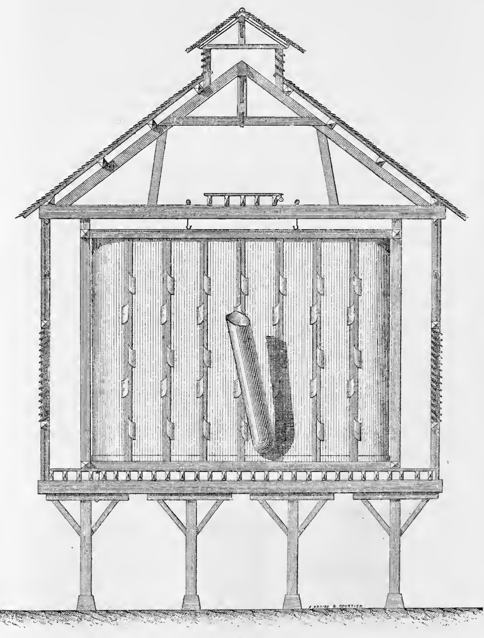


Fig. 31.

Dans un certain nombre d'usines du midi de la France et dans la plupart des

usines anglaises, pour diminuer les frais de construction des chambres, on les installe en plein air, sans les protéger sur aucune face. Dans ce cas, il faut avoir soin de donner au ciel une certaine inclinaison pour faciliter l'écoulement des eaux pluviales. Cette disposition économique est tout au plus acceptable dans les climats très peu variables, comme celui de l'Angleterre; mais, sur le continent, on y a renoncé presque partout, à cause des dérangements occasionnés dans la marche de la fabrication par les variations de la température, l'action du vent, la pluie, les neiges, etc. On construit donc les chambres dans de véritables bâtiments, clos de murs, ou de pans de bois, et recouverts de toits. On laisse d'habitude entre les murs et les chambres un chemin de service de $0^{m},80$ de largeur, qui prend une largeur de $1^{m},50$ environ entre les chambres.

Construction des parois. — On choisit pour la construction des parois des chambres des feuilles de plomb de la plus grande largeur possible (3 mètres environ), de façon à diminuer le nombre des soudures. Il faut avoir grand soin de déterminer ces dimensions de façon que les soudures ne soient nulle part recouvertes par les poteaux. Enfin, en vue des réparations ultérieures, il est très prudent de faire toutes les lignes de soudure sur la face extérieure.

Nous avons vu que l'étain facilite l'attaque du plomb par l'acide sulfurique, on ne peut donc songer à faire les raccords entre les pièces de plomb avec la soudure ordinaire (3 p. de plomb, 1 d'étain). On a recours à la soudure *autogène* inventée par Desbassyns de Richemond. Cette soudure faite par de bons ouvriers, sur des surfaces bien nettes, est plus solide que les feuilles de plomb elles-mêmes, à cause de sa plus forte épaisseur[1]. Pour établir les parois des chambres, on montait ancien-

1. Pour souder à la soudure autogène, l'ouvrier plombier se sert d'un chalumeau représenté par la figure 32, alimenté d'air et d'hydrogène par deux tuyaux de caoutchouc aboutissant aux deux robinets *a*, *b* qui servent à régler les deux courants. Le mélange inflammable se produit dans la partie *c*, *d* portant un ajutage mobile *e*. Les deux robinets *a*, *b* qui sont munis de longues clefs permettent à l'ouvrier de régler l'intensité des courants, pour faire varier les dimensions de la flamme et maintenir un excès d'hydrogène pour qu'elle soit réductrice.

Fig. 32.

Le gazogène représenté par la figure 33 contient du zinc et de l'acide sulfurique étendu, il fournit

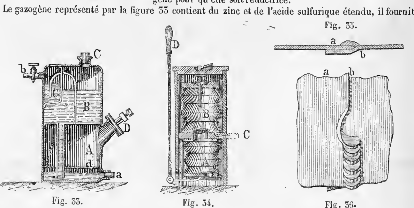


Fig. 33. Fig. 34. Fig. 35. Fig. 36.

l'hydrogène à la demande du chalumeau. L'air nécessaire est envoyé par le soufflet représenté figure 34, que manœuvre, au moyen du levier D, un apprenti assis sur la boîte qui enveloppe les cuirs.

nement chaque feuille en place : pour cela on commençait à étaler la feuille à plat, la face extérieure en bas, devant sa position définitive ; on posait à 25 centimètres du rebord supérieur une pièce solide de bois rond, et on la fixait à la feuille par des attaches qui embrassaient cette pièce et étaient soudées par leurs deux extrémités à la feuille. En soulevant la pièce de bois avec un treuil ou un palan différentiel, de façon à lui faire suivre la paroi, on déroule peu à peu la feuille de plomb qui vient s'appliquer en place. On replie le rebord sur la sablière supérieure, on l'y fixe par quelques clous et l'on coupe les attaches. Cette opération est très facile, mais oblige à relier ensuite les feuilles par des soudures montantes. Cette méthode peut d'ailleurs s'employer pour lever plusieurs feuilles soudées ensemble.

Dans la plupart des usines on opère autrement. On établit sur le plancher de la chambre un plancher volant dont la face supérieure est parfaitement plane, et qui a comme largeur la hauteur de la chambre et comme longueur un peu plus que trois fois la largeur d'une feuille de plomb. Sur ce plancher, on soude à plat trois feuilles et on y applique les attaches qui doivent les fixer plus tard à la charpente. Les soudures sont ainsi faites sur la face extérieure de la chambre. On replie le bord supérieur sur la tranche du plancher et on l'y cloue. Ces préparatifs exécutés, on fait pivoter le plancher sur son arête inférieure et on le dresse ; on rapporte le bord des feuilles sur la sablière supérieure, puis on fait avancer le plancher volant, pour recommencer la même opération. On monte ainsi toutes les parois verticales par bandes de 9 mètres environ, que l'on soude ensuite par soudures montantes faites en dehors. Les feuilles d'angles sont arrondies sans attaches à l'angle, et on a soin que la soudure soit faite sur les faces planes.

Les feuilles de plomb des parois doivent descendre à $0^m,05$ du fond de la chambre.

Une fois les parois montées, on procède à l'établissement du *ciel :* pour cela on dresse dans la chambre un échafaudage mobile portant un plancher qui occupe toute sa largeur : sur ce plancher on étale et on soude à plat les feuilles de plomb qui ont $0^m,05$ de moins que la largeur de la chambre, on les soude sur les bords des parois repliées en dedans, on rapporte les attaches et on les fixe sur les pièces qui doivent soutenir définitivement le ciel. Comme le haut de la chambre est tou-

On doit autant que possible chercher à souder à plat les feuilles de plomb l'une sur l'autre. Dans ce cas, on fait déborder une des feuilles sur l'autre de 4 ou 5 centimètres (fig. 35), on décape soigneusement au grattoir les deux parties *a*, *b* en contact, puis on dirige le dard du chalumeau, long de 7 à 8 centimètres, sur le bord de la feuille supérieure de façon à fondre le plomb qui fait corps avec la feuille inférieure. Pour renforcer la soudure il est bon de tenir dans la flamme une baguette de plomb qui fond et vient augmenter l'épaisseur de la soudure. Si l'ouvrier maintenait trop longtemps le dard du chalumeau au même point, il fondrait et percerait les feuilles ; il doit donc être assez exercé pour relever son chalumeau juste au moment où le plomb est suffisamment chaud pour commencer à fondre la feuille inférieure et faire corps avec elle. Pour assurer la soudure, il est bon de la *repasser*, c'est-à-dire une fois une ligne terminée de refondre le bourrelet afin qu'il soit bien homogène.

Quand les feuilles à souder sont verticales, l'opération est beaucoup plus délicate. On ne peut presque pas faire usage de la baguette, et le plomb fondu tend toujours à couler entre les deux feuilles, il faut donc avoir un dard très court et éloigner la flamme juste au moment où la fusion commence et laisser à la gouttelette le temps de se consolider un peu après chaque coup de chalumeau. Il faut aussi procéder de bas en haut, de façon que chaque gouttelette en se solidifiant forme un ressaut qui retient les gouttes de plomb fondu. La soudure *montante* (fig. 36) est donc beaucoup plus délicate et plus longue à exécuter que la soudure *plate* : elle est aussi moins solide.

Un bon ouvrier peut faire 7 ou 8 mètres de soudure plate, ou 3 mètres de soudure montante à l'heure.

jours la partie la plus chaude et celle qui s'attaque le plus vite, il est essentiel que le plomb ne touche pas ses supports.

On termine l'établissement d'une chambre par la pose du fond ou plancher, car il est inutile d'exposer celui-ci à des accidents pendant la construction des parois. ce fond peut être soudé aux parois, ou former une cuvette où plongent ces parois, L'acide forme alors joint hydraulique. Cette disposition, un peu plus coûteuse que l'autre comme premier établissement, a l'avantage de permettre la dilatation des parois, et de ramener dans la cuvette les gouttes d'acide qui pourraient suinter en dehors par suite de la déchirure des parois, et qui autrement brûleraient le bois des charpentes. Les bords de la cuvette s'élèvent à 0m,55 au-dessus du fond[1] : on forme souvent ces rebords par une longue feuille de plomb de 0m,70 de large, pliée au milieu et soudée sur le fond.

Appareils auxiliaires des chambres. Pour soutirer l'acide des chambres, on n'emploie pas de robinets, parce qu'ils seraient souvent bouchés par le sulfate de

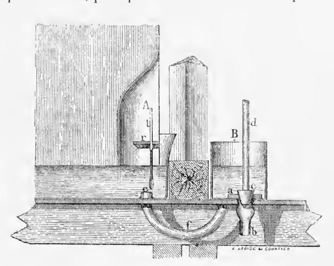


Fig. 57.

plomb, et que si on les maniait souvent on ne tarderait pas à faire gercer la soudure qui les fixerait à la paroi. La figure 57 représente un dispositif très simple et très commode pour remplacer les robinets. Un pot en plomb *B* communique par le tuyau *f* avec la chambre ; l'extrémité *e* dépasse un peu le fond de la cuvette pour empêcher les boues de sulfate de plomb de boucher le tuyau. Sur le fond du pot est rapporté un second tuyau *b* destiné à conduire l'acide, il est garni à sa partie supérieure d'une *matrice* *a* en alliage dur (plomb avec $\frac{1}{10}$ d'antimoine), et bouché généralement par un tampon conique *c* du même métal emmanché à une

1. La chambre forme ainsi un réservoir d'acide qui parc aux inégalités de la vente. De plus, les fabricants ont constaté qu'ils ont un meilleur rendement quand il y a une couche un peu élevée d'acide dans la cuvette, ce qui tient peut-être à ce que cet acide joue pour les produits nitreux le rôle de volant et pare ainsi aux inégalités de la fabrication.

tige de fer *d* garnie de plomb. (Ces tiges se font en enfonçant le fer rond dans un tuyau de plomb qu'on soude aux deux extrémités.)

De place en place on ménage des *bénitiers* A (fig. 58) qui permettent de prendre le degré de l'acide dans la cuvette, sa température et son niveau; pour cela une réglette *r* est rapportée sur les deux parois du bénitier et sert de plan de comparaison.

Pour connaître à chaque instant le degré de l'acide qui se forme et ruisselle contre les parois, on soude sur l'intérieur de celle-ci une gouttière A (fig. 58)

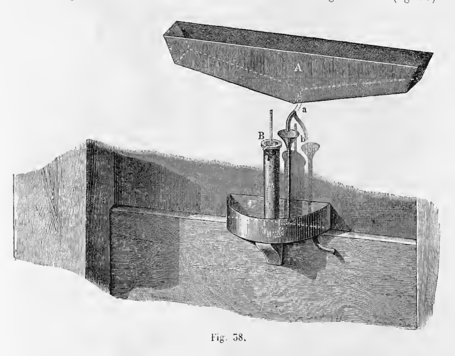


Fig. 58.

d'où sort un petit tube *a*, par lequel l'acide recueilli est conduit dans le tube *b* de l'éprouvette florentine B où plonge un aréomètre. Les gouttes qui arrivent déplacent l'acide contenu dans cette éprouvette, celui-ci coule par trop-plein dans le bassin C, d'où il retourne à la cuvette par un petit tube en S.

Le degré ainsi observé est trop faible, parce qu'il se condense le long des parois de la vapeur d'eau qui dilue l'acide. On a des données plus exactes, en recueillant l'acide condensé dans des bassins plats en poterie A (fig. 59) placés à une certaine distance des parois, et qui permettent de se rendre compte de la quantité d'acide formée dans la chambre en un temps donné, si l'on connaît la surface de ces bassins et la quantité d'acide qui s'en est écoulée pendant ce temps. Dans les petites chambres on n'installe qu'un seul de ces dispositifs, dans celles d'une grande longueur il est bon d'en placer deux ou trois.

Il est bon de disposer sur le plafond et sur les côtés des chambres de queue des regards garnis de verre pour observer la couleur des gaz : comme on le voit sous une grande épaisseur, une différence de nuance est beaucoup plus sensible que dans les tuyaux de sortie. En tête, ces regards seraient à peu près inutiles, car il

serait presque impossible de voir à travers le brouillard qui remplit la première chambre. Il est bon de placer les regards du plafond et des parois dans le même plan vertical.

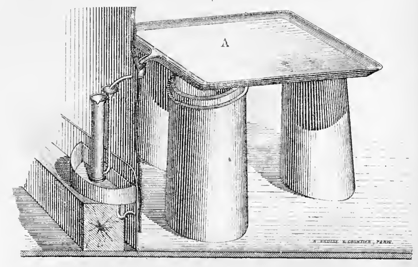


Fig. 39.

Enfin, il est bon de ménager dans les parois des tubulures pour fixer des manomètres et pour prélever des échantillons des gaz[1].

Communications entre les chambres. Les communications entre les chambres sont établies au moyen de tuyaux en plomb. Ces tuyaux sont généralement épais de

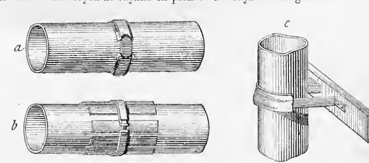


Fig. 40.

5 millimètres dans les parties horizontales et aux coudes et de 3 à 4 millimètres dans les parties verticales. Comme à la longue les parties horizontales se courbe-

1. Un manomètre qui est généralement très suffisant (fig. 41) consiste en un tube de verre capillaire *a* incliné de $\frac{1}{10}$ sur l'horizon, et communiquant avec un réservoir *b* d'un diamètre de 4 à 5 centimètres sur lequel agit la pression. Le manomètre est rempli d'alcool ou d'eau alcoolisée colorée par un peu de fuchsine. Le déplacement du liquide dans la boule *b* étant négligeable à

raient et s'aplatiraient sous l'action des gaz chauds, il faut les fréter de place en place. On les arme habituellement tous les cinquante centimètres d'un cercle en fer plat (de 30 millimètres sur 10) enveloppé de plomb pour les préserver des émanations acides (fig. 40 *a*), on peut aussi entourer les tuyaux de lattes serrées par un cercle en fer (fig. 40 *b*). Les parties horizontales sont soutenues de place en place, soit par des attaches en feuillard descendant des pièces de charpente, soit par des chaudiers. La figure 40 *c* représente un tuyau vertical soutenu sur un collier en fer à son passage devant une pièce de charpente.

DISPOSITIONS DIVERSES DES CHAMBRES.

On peut dire que la disposition, le nombre et les dimensions adoptées pour les chambres varient d'une usine à l'autre, et même dans la même usine. Toutefois les conditions pratiques de la construction et l'expérience des industriels ont conduit à adopter quelques règles générales. On est arrivé presque partout à admettre que le cube des chambres, et non leur surface, étant à considérer, les dimensions qui réunissent le mieux les conditions d'économie de construction et de manutention sont les plus convenables. Il est clair que la forme cubique serait théoriquement la plus avantageuse, puisque c'est elle qui demande le moins de plomb pour le même volume, mais les charpentes seraient très coûteuses. On a été amené à adopter la forme d'un parallélipipède allongé, dont la section droite a des dimensions comprises entre les limites suivantes : hauteur 5 mètres à 6ᵐ,50, largeur 6 mètres à 8 mètres, et dont la longueur varie avec le cube total des chambres et leur nombre.

Pour ce qui concerne le cube total à donner aux chambres, on peut admettre qu'il est bon de ne pas dépasser 4000 à 6000 mètres cubes : quand on exagère les dimensions, la chambre de tête finit par trop s'échauffer, et un dérangement de

cause du petit diamètre du tube *a*, un déplacement du liquide dans le tube *a*, de 10 millimètres, correspond à une différence de pression de $0^m,001$. Comme la capillarité a une grande influence dans

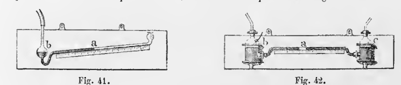


Fig. 41. Fig. 42.

des tubes aussi étroits, il est prudent de toujours faire voyager le liquide dans le manomètre avant de faire une expérience.

Un manomètre beaucoup plus sensible, mais par contre très paresseux (fig. 42) consiste en deux flacons égaux à tubulure inférieure *b*, *c*, réunis par un tube capillaire *a* de 2 à 3 millimètres de diamètre, dont l'un reçoit la pression à mesurer. Les deux flacons contiennent de l'eau alcoolisée à la même hauteur; le liquide dans le tube capillaire est divisé par une bulle d'air *a*, dont les mouvements sont déterminés par la différence de pression entre les deux flacons. Supposons qu'on exerce sur le liquide du flacon *b* une pression correspondant à 2 millimètres d'eau alcoolisée, il devra se produire un abaissement de niveau de 1 millimètre dans le flacon *b*, et pour cela la bulle *a* se déplacera d'une longueur telle que le volume ainsi engendré soit égal au volume sorti du flacon *b*. Si donc le flacon *b* a une section de 200 millimètres carrés et le tube capillaire une section de 3 millimètres, le déplacement de la bulle sera de $\frac{10}{3} = 33^{mm},33$ pour une différence de pression de 1 millimètre.

l'appareil peut causer des pertes considérables ; enfin, en cas de réparation, les conditions de production de l'usine se trouvent complètement modifiées ; si, au contraire, on veut obtenir la même production avec plusieurs systèmes de petites chambres, on se grève de frais de construction et d'entretien très forts.

Quant au nombre des chambres d'un même appareil, il y a une tendance à le diminuer.

Anciennement, lorsqu'on employait l'acide nitrique tout préparé, on adoptait la disposition représentée dans les figures 43 et 44 empruntées à l'ouvrage de Payen. Cette planche est relative à une usine travaillant au soufre.

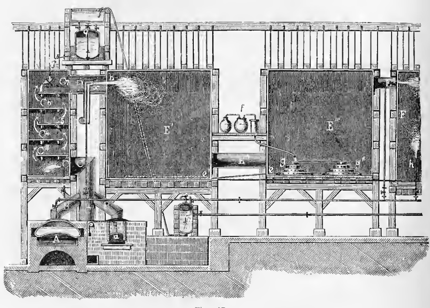


Fig. 43.

La légende suivante suffira pour l'intelligence générale du dessin que nous donnons ici parce qu'il a été reproduit depuis dans presque tous les ouvrages techniques, et que l'on peut consulter sous réserves expresses des observations contenues dans la note ci-dessous [1] :

1. Dans cette figure on a conservé les anciens types d'appareils destinés à l'absorption des vapeurs nitreuses et à la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux. Nous indiquerons plus loin les modifications apportées à ces appareils. Le conducteur Gay-Lussac est beaucoup trop petit. Le premier tambour en tête C''... C' n'existe plus, l'acide sulfurique nitreux de Gay-Lussac va directement au dénitrificateur, ou aux cascades du tambour nitrant.

La disposition indiquée par les cascades en poterie g, g' n'a jamais dû être employée dans la pratique. Sur le dessin une seule des cascades reçoit tout l'acide sulfurique qui de là est amené par des tuyaux aux sommets des autres cascades : si, comme dans la figure, toutes les cascades sont au même niveau, lorsque la première cuvette est remplie, l'acide doit tout simplement tomber sur la deuxième cuvette, puis sur la troisième de la première cascade, puisqu'il n'a pas de charge pour couler jusqu'aux autres cascades. La première agit donc seule, il y a dès lors à craindre que l'acide arrive non décomposé jusqu'au fond de la chambre, ce qui est une cause d'usure rapide. D'autre part, si on voulait éviter cet inconvénient, il faudrait établir une différence de niveau calculée avec une rigueur mathématique pour déterminer une répartition exacte entre les cascades, et le moindre mouvement

A, four à soufre chauffant un générateur;

a, porte à coulisse d'un 2e four à soufre;

B, tuyaux de départ de l'acide sulfureux;

C-c, collecteur de l'acide sulfureux;

c...... c, 7e tambour à cascades où l'acide sulfureux décompose l'acide sulfurique nitreux du condenseur Gay-Lussac (ce tambour ne pourrait exister dans un appareil alimenté par les fours à pyrites, il serait trop rapidement détruit à cause de la chaleur du gaz). D. E″ E⁴ GG′. H′H″H‴. JJ′ tuyaux de communication pour les gaz.

O tuyau de sortie du condenseur Gay-Lussac.

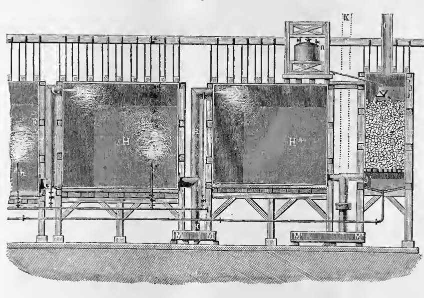


Fig. 44.

E′ tambour *dénitrificateur* recevant l'acide sulfurique chargé de produits nitreux venant du tambour E‴.

E‴ tambour *nitrant* où arrive l'acide nitrique à décomposer sur les cascades en poterie *g*, *g′*.

de la charpente viendrait tout déranger. Il est donc essentiel d'avoir un tuyau par cascade. (Dans la 6e édition de la chimie industrielle de Payen (1877), l'acide est figuré tombant du plafond sur chaque cascade).

On n'établit plus de différence de niveau entre les planchers des chambres ; comme on puise l'acide dans la grande chambre, la dénivellation ainsi produite est suffisante pour déterminer la circulation d'une chambre à l'autre.

L'introduction des tuyaux de vapeur par le fond de la chambre est tout à fait défectueuse : ces tuyaux doivent forcément se courber peu à peu et s'aplatir sous l'action de la chaleur, s'ils n'ont pas déjà été coupés par l'acide chaud qui les baigne : on est exposé par là soit à un manque de vapeur si le tuyau s'aplatit, soit à une des infiltrations d'acide dans les conduites de vapeur, soit enfin à une perforation de la soudure de ces tuyaux avec la chambre, accident qui forcerait de vider celle-ci.

Enfin l'emploi d'un monte-jus en fonte actionné par la vapeur est absolument à rejeter par suite de l'attaque rapide du métal sous l'action de la liqueur acide étendue et chaude, provenant de la condensation de la vapeur à la surface de l'acide.

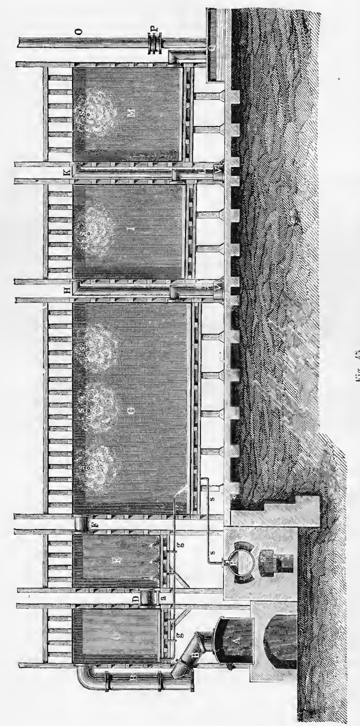


Fig. 45.

Les trois tambours s'appellent tambours en tête.

F grande chambre.

H, H″ tambours en queue.

MM′ réfrigérant à cloisons pour sécher les gaz.

gg′ cascades où coule l'acide nitrique provenant des bonbonnes *f*.

ee′ retour de l'acide sulfurique du tambour nitrant au dénitrificateur.

J régulateur du tirage.

J″ monte-jus pour l'acide de Gay-Lussac.

x, *h*, *h* jets de vapeur.

Avec ce type d'appareils une grande chambre de 1000 mètres cubes supposait un cube total de 1500 mètres cubes; la figure (45) empruntée au traité de Knapp (t. II, p. 358) indique mieux la disposition d'un appareil fonctionnant avec le soufre et l'acide nitrique liquide sans colonne de Gay-Lussac.

A four à soufre.

B conduite de l'acide sulfureux.

C tambour dénitrificateur recevant l'acide du tambour nitrant E par le tuyau *a*, et se vidant par *g* dans la grande chambre.

G grande chambre.

I et M tambours en queue.

D, F, H, K, L communications entre les chambres.

VV récipients de condensation (généralement supprimés).

Q dernier condenseur.

P régulateur de tirage.

O pipette de sortie.

R générateur à vapeur.

S tuyau de vapeur.

Les différences de niveau indiquées sur cette figure sont souvent plus nuisibles qu'utiles.

Les dimensions sont les suivantes :

Sole des fours à soufre 16 mètres carrés.

Diamètre de B 1 mètre, des autres tuyaux $0^m,60$.

	Longueur	largeur	hauteur	capacité
	—	—	—	—
E	$6^m,0$	$3^m,20$	$5^m,20$	$100^m,0$
C	$6^m,0$	$3^m,20$	$5^m,00$	$96^m,0$
G	$25^m,0$	$13^m,0$	$6^m,50$	$2112^m,5$
I	$7^m,0$	$5^m,5$	$6^m,30$	$242^m,5$
M	$7^m,0$	$5^m,5$	$6^m,00$	$231^m,0$
				$2782^m,0$

Elles correspondent à une production de 7500 à 10 000 kil. d'acide sulfurique.

ALIMENTATION DES APPAREILS EN PRODUITS NITREUX.

Introduction de l'acide nitrique à l'état de vapeurs. — Nous avons vu que, dans les nouveaux types de fours, les marmites servant à la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique sont disposées à demeure dans un élargissement du carneau : la figure 46 montre la disposition d'une de ces marmites, A. Elle est en fonte dite Bessemer assez épaisse, et sa capacité est calculée pour contenir au moins deux fois la quantité de nitrate et d'acide sulfurique correspondant à une charge.

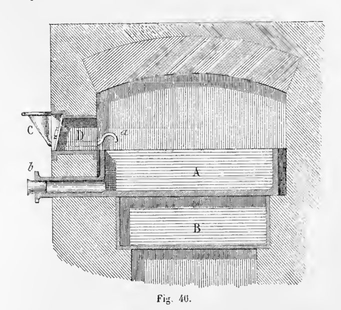


Fig. 46.

On introduit le nitrate par la porte D, et on l'égalise rapidement, puis on ferme la porte. L'acide est versé par l'entonnoir en plomb C muni d'un tuyau en S, dont le bec *a* est étiré de façon à ne laisser couler l'acide que lentement, ce qui évite un gonflement trop fort de la masse. On emploie pour la réaction de l'acide sulfurique des chambres : la quantité introduite est plus que suffisante pour former du bisulfate de soude : de la sorte le produit de la réaction est assez fluide pour qu'on puisse le faire couler par la tubulure *b* bouchée par un tampon de fer ; le sulfate acide tombe sur une plaque de fonte où il se solidifie rapidement.

On dispose souvent en dessous des marmites à nitrate une cuvette en fonte B destinée à recueillir le sulfate qui déborde. D'autres fois on ménage simplement une cave qui sert spécialement à cet usage.

Introduction de l'acide nitrique liquide. — L'acide nitrique généralement employé marque environ 36° à l'aréomètre Baumé. Tantôt l'alimentation est intermittente, tantôt elle est continue. Dans ce cas, on fait quelquefois usage de grands vases de Mariotte dont on règle l'écoulement par un robinet, mais celui-ci se bouche facile-

ment. D'autres fois on se contente d'une solution approximative qui consiste à alimenter avec deux réservoirs en grès dont l'un est plein tandis que l'autre est à moitié vide.

Dans quelques usines l'alimentation est intermittente. L'acide arrive par un tuyau *a* (fig. 47) dans un réservoir *nn* situé en dehors de la chambre. Le tuyau *a* est calibré de façon à remplir le vase *nn* par exemple en une demi-heure. Du fond du réservoir s'élève le tuyau d'écoulement *c* qui forme avec la cloche *b* un véritable siphon. Lorsque le niveau de l'acide arrive en *nn*, le réservoir se vide brusquement dans l'entonnoir *d* qui conduit l'acide aux récipients de la première chambre.

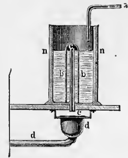


Fig. 47.

Comme l'acide nitrique attaque très rapidement le plomb, on ne peut songer à le faire arriver en contact avec les parois de la chambre. On le fait couler en nappes minces sur des pièces de verre ou de poteries où il séjourne au contact de l'acide sulfureux. La surface de ces pièces doit être déterminée assez largement pour qu'on soit sûr de ne jamais laisser arriver une quantité un peu notable d'acide nitrique dans le liquide de la cuvette.

La figure 48 montre la disposition d'une de ces *cascades*. Sur le plancher de la chambre repose une capsule en plomb garnie au fond de soufre en fleur pour assu-

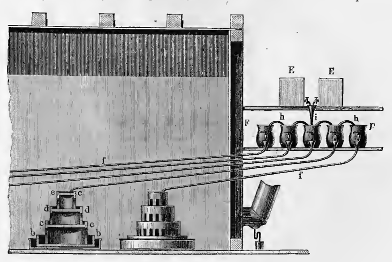


Fig. 48.

rer la parfaite horizontalité du système. Dans cette capsule on place une cuvette en grès, et dans celle-ci on superpose une série de capsules renversées *cde* munies de rebords, et dont les parois sont perforées de façon à permettre aux gaz de circuler sur les fonds des capsules en contact avec l'acide nitrique.

L'acide nitrique arrive sur la capsule supérieure *e* par l'intermédiaire du tuyau *f*

alimenté par une terrine F. On voit qu'il y a autant de tuyaux et de terrines que de cascades : toutes les terrines communiquent par des siphons indésamorçables *h*.

Comme tous ces tuyaux sont gênants et qu'on ne peut les replacer sans ouvrir la chambre, s'ils se dérangent, on adopte généralement maintenant l'emploi de terrines plates en grès ou en poterie très cuite, disposées en cascade sur des pièces de poterie. Ces terrines ont de 6 à 8 centimètres de profondeur et jusqu'à 70 à 75 centimètres de diamètre. Pour une fabrication ordinaire il suffit d'une douzaine de ces terrines. La figure 49 représente une série de terrines en cascade. On les place généralement en face du tuyau d'arrivée des gaz. Une bonne précaution consiste à faire sortir de la chambre le liquide de la dernière cascade pour le diriger dans une

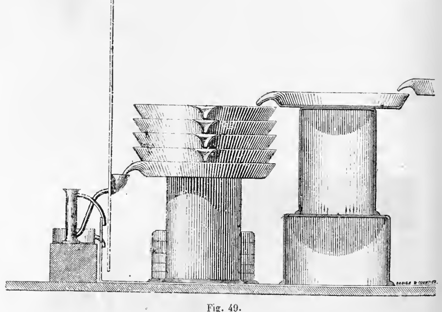


Fig. 49.

éprouvette, où l'on peut constater si l'acide nitrique est complètement décomposé. Cette éprouvette reverse dans la chambre les liquides qu'elle reçoit.

On a adopté plusieurs autres types, tous ont pour but de faire circuler l'acide en nappe mince au contact des gaz sulfureux.

Anciennement on croyait devoir consacrer un tambour spécial à l'introduction de l'acide nitrique : on y envoyait la quantité d'eau suffisante pour éviter la formation de cristaux des chambres de plomb. L'acide sulfurique qui s'y formait allait se débarrasser des produits nitreux dont il était chargé dans le 1er tambour, dit *dénitrificateur*, où il rencontrait le mélange le plus riche en acide sulfureux.

A présent, on considère cette complication comme inutile, et, quand la grande chambre est en tête, on ne craint pas d'y envoyer l'acide nitrique. Il est vrai que l'on prend la précaution d'augmenter la surface des cascades, de façon que l'acide de la cuvette ne soit jamais assez chargé de produits nitreux pour attaquer le plomb.

Restitution aux chambres de l'acide nitreux condensé aux tours de Gay-Lussac. — Nous traiterons cette question plus spécialement après l'étude des tours de Gay-Lussac.

ALIMENTATION DES CHAMBRES EN VAPEUR D'EAU.

En Angleterre on emprunte la vapeur d'eau nécessaire à la marche des chambres à des générateurs spéciaux travaillant à la pression de 1 à 4,5 atmosphères. Sur le continent, on trouve plus commode de prendre la vapeur sur les chaudières qui fournissent la force motrice aux pompes, broyeurs, compresseurs d'air, etc. Dans ces conditions les conduites contiennent de la vapeur à 3 ou 4 atmosphères. Cela demande plus de surveillance pour régler les robinets, mais, par contre, on arrive ainsi à pouvoir réchauffer plus facilement les chambres pendant les grands froids.

Les conduites de vapeur sont formées soit de tuyaux en fer, soit de tubes en cuivre. On donne aux branchements un diamètre de 25 à 30 millimètres pour un appareil de 3000 à 4000 mètres cubes, quand on travaille avec une pression de vapeur de 3 kilogrammes effectifs aux générateurs. Il est essentiel de veiller à ce que la pression de vapeur reste bien constante. Mais comme on peut être obligé de modifier l'introduction de la vapeur dans les chambres, il est très utile de placer sur le tuyau de vapeur un robinet de réglage ou mieux encore une valve, car les robinets deviennent souvent trop durs quand on n'a pas souvent à les manœuvrer.

Dans beaucoup d'usines on place un seul orifice d'admission de vapeur par chambre, et on le dispose dans le tuyau d'arrivée des gaz, de façon à compenser par l'effet d'entraînement ainsi produit, la perte de charge qui résulte du passage des gaz dans les colonnes absorbantes situées en queue. Dans d'autres usines on dispose plusieurs arrivées de vapeur sur les parois transversales, ou sur le plafond. Nous avons déjà dit les inconvénients que présenterait l'introduction des tuyaux de vapeur par le fond de la chambre.

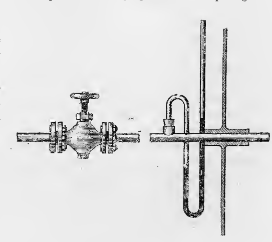


Fig. 50.

Il est prudent de ménager entre le robinet et la chambre une tubulure pour poser un manomètre. La fig. 50 montre une disposition souvent adoptée pour l'introduction de vapeur. Sur le robinet du branchement est rapporté un tuyau en plomb muni d'une tubulure pour raccorder un manomètre à air libre. Le tube de plomb porte à l'extrémité une petite plaque de platine mince percée d'un trou calibré par lequel s'échappe la vapeur. Le tuyau de plomb passe généralement à frottement dans une douille en alliage dur rapportée sur la paroi, et y est luté.

Quelquefois on laisse tout autour une ouverture pour permettre à l'air d'entrer dans la chambre sous l'effort d'appel produit par le jet de vapeur.

En Angleterre on emploie souvent un jet unique en tête de la chambre lorsque celle-ci n'a qu'une quarantaine de mètres de long : le jet est alors dirigé dans le sens de la marche des gaz, et est souvent placé dans le tuyau d'arrivée. En France on dispose généralement plusieurs jets transversaux ; mais en réalité cela ne paraît utile qu'avec des chambres de très grande longueur : il est clair qu'un seul jet est plus facile à régler que plusieurs.

La vapeur d'eau étant surtout utile aux points où la formation de l'acide est la plus considérable, c'est surtout en tête de la chambre principale qu'il est essentiel d'en introduire ; quand il y a deux tambours en queue, souvent on n'en injecte pas dans le second.

Lorsqu'on n'injecte pas suffisamment de vapeur d'eau, il se forme sur les parois des *cristaux des chambres* qui finissent par tomber dans la cuvette, où ils se dissolvent dans l'acide sulfurique purement et simplement.

Comme l'acide nitreux fait partie intégrante de ces cristaux, l'atmosphère des chambres s'appauvrit en produits nitreux, et la transformation de l'acide sulfureux se ralentit.

Un manque de vapeur d'eau s'accuse rapidement par une augmentation du degré de l'acide. Lorsque celui-ci atteint 55° B, il commence à faire effervescence avec l'eau, en dégageant des vapeurs rutilantes. Si la vapeur d'eau continue à arriver en quantité insuffisante, le degré de l'acide augmente de plus en plus, jusqu'à 60°, et l'absorption de produits nitreux devient très considérable.

Si l'on donne trop de vapeur, l'acide se dilue trop, et dissout encore de l'acide nitrique ; par suite, il attaque fortement le plomb des chambres, et finit par absorber de l'acide sulfureux.

On peut craindre aussi dans ce cas une réduction des produits nitreux à l'état de protoxyde d'azote et même d'azote.

En bonne marche, on doit trouver que l'acide a 55° B en tête de la chambre principale.

Nous avons déjà vu, à propos des matières premières, que, pour tirer des chambres de l'acide à 55° B, il faut fournir théoriquement $1^k,875$ de vapeur d'eau pour 1 kilogr. de soufre brûlé, et pratiquement environ $2^k,020$ pour tenir compte des condensations dans les tuyaux de conduite. Naturellement, quand l'usine est pourvue de tours de Glover, la quantité de vapeur à emprunter aux générateurs est moindre, puisque la vapeur dégagée dans ces tours est restituée au mélange gazeux. Si l'acide entre à 55° B dans la tour (70 SO^3HO pour 100) et en sort à 62° B (81.7 de SO^3, HO pour 100), pour 100 kilogr. d'acide introduit, il rentre en circulation 14 521 kilogr. d'eau. Quand tout l'acide passe par les tours de Glover, on restitue ainsi pour 1 kilogr. de soufre :

$$\frac{11.7 \times 49}{70 \times 16} = 0^k,5118,$$

et par suite la quantité de vapeur à prendre aux générateurs est théoriq. $1^k,8750 - 0,5118 = 1^k,3632$. Il faut compter en pratique sur une consommation de 1,5 kilogramme de vapeur pour 1 kilogr. de soufre brûlé.

CONDENSATION DES GAZ NITREUX.

Généralités. — Avec les appareils décrits jusqu'ici, on peut constituer une fabrique d'acide sulfurique ; anciennement on n'en employait pas d'autres, sauf ceux qui servent à concentrer l'acide des chambres pour la fabrication de l'acide à 66°. Mais, comme on est obligé de travailler dans les chambres avec un certain excès de produits nitreux, ceux-ci se trouvaient entraînés par le torrent gazeux jusque dans l'atmosphère et leur perte constituait pour le fabricant une dépense onéreuse. De nombreux essais ont été faits pour arriver à condenser ces produits, mais le seul procédé qui ait reçu définitivement la sanction de l'expérience est celui de Gay-Lussac. Il repose sur l'emploi d'acide sulfurique à 62° B pour condenser les vapeurs nitreuses.

L'azote et le protoxyde d'azote ne peuvent être dissous dans l'acide sulfurique, ainsi tout l'acide nitrique qui se trouve réduit à ce point est perdu. Le bioxyde d'azote est aussi sans action par lui-même ; mais, s'il rencontre de l'oxygène, il s'oxyde et, en présence de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide nitreux, lequel se dissout de suite dans l'acide sulfurique avec séparation d'eau. Cette dissolution est tout à fait stable ; tellement qu'on peut la distiller sans qu'elle dégage de produits nitreux, et qu'un courant d'acide sulfureux est incapable de décomposer complètement à froid une dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique à 66° ; même à chaud la réaction est encore incomplète, si l'eau n'intervient pas.

Cette dissolution est la même que celle des cristaux des chambres dans l'acide sulfurique de densité supérieure à 1.55 (55°B).

Lorsqu'on vient à y ajouter de l'eau, il y a décomposition avec dégagement de bioxyde d'azote, à moins qu'on ait fait intervenir brusquement un grand excès d'eau (Fremy).

Cette dissolution aqueuse chauffée cède encore beaucoup de bioxyde d'azote. D'après MM. Rammelsberg et Philipp, dans cette décomposition de la dissolution des cristaux des chambres de plomb, il se produit à froid : $\frac{2}{8}$ de bioxyde d'azote, $\frac{5}{8}$ d'acide nitreux, et $\frac{1}{8}$ d'acide nitrique.

D'après M. Weber la combinaison cristalline qui se forme dans les chambres et qui constitue l'acide nitroso-sulfurique en combinaison dans l'acide sulfurique concentré a pour formule $2SO^3,AzO^3,HO$.

L'acide hypoazotique peut être dissous également. Dans l'acide à 66°, la dissolution se fait avec formation d'acide nitrique, elle n'est pas colorée : elle commence par dégager, sous l'action de la chaleur, presque tout son acide hypoazotique, après quoi il reste une dissolution de cristaux des chambres, qui se décompose dans l'eau en dégageant des vapeurs rutilantes. Dans l'acide à 60° B, la solution est jaune rougeâtre, et émet continuellement des vapeurs rutilantes, elle perd tout son acide hypoazotique sous l'action de la chaleur, en dessous du point d'ébullition, si bien que le liquide ne réagit plus sur le permanganate. Dans les acides de densité infé-

rieure, la coloration varie avec la dilution de l'acide, et il semble qu'il y a dissolution pure et simple, dégageant l'acide hypoazotique à une température d'autant plus basse que l'acide sulfurique est plus étendu (Winklet).

Le bioxyde d'azote, réagissant sur l'acide nitrique dissous dans l'acide sulfurique, donne l'acide *nitroso-sulfurique* (Lunge).

En résumé, l'acide sulfurique d'une densité supérieure à 1.7 (60° B) peut dissoudre l'acide nitreux et l'acide hypoazotique que contiennent les gaz à la sortie des chambres, mais le premier corps donne une combinaison stable, tandis que le second est en simple dissolution.

Ce procédé si remarquable, et d'une aussi grande simplicité, inventé en 1827 par Gay-Lussac, ne fut appliqué d'une façon suivie qu'en 1842, à l'usine de Chauny, dont l'inventeur était alors directeur; il se répandit très lentement dans les autres usines, dont quelques-unes l'ont même abandonné, et continuent à perdre les vapeurs nitreuses.

Les causes de cet insuccès partiel sont diverses : d'abord la restitution aux chambres des produits nitreux condensés était une opération délicate et imparfaite jusqu'à ces dernières années, ensuite les colonnes Gay-Lussac ou les appareils analogues étaient souvent installés d'une façon insuffisante; on n'attachait pas toujours une grande importance à la composition des gaz en queue des chambres, et l'on croyait bien faire en n'y laissant qu'un excès à peine sensible d'oxygène; dans ce cas, le bioxyde d'azote traversait inutilement les colonnes et se perdait quand même dans l'atmosphère; enfin, quand on introduisait un excès d'eau dans les chambres, une partie des gaz nitreux était perdue à l'état de protoxyde, et l'on en concluait que l'appareil de Gay-Lussac ne fonctionnait pas.

Condenseur de Gay-Lussac. — Le condenseur de Gay-Lussac se compose d'une tour en plomb remplie de matériaux présentant une grande surface et inattaquables par l'acide. Afin d'arriver à un épuisement méthodique des gaz par l'acide sulfurique, on emploie une colonne élevée, parcourue de haut en bas par l'acide sulfurique et de bas en haut par le gaz des chambres, garnie avec assez de soin pour qu'on soit sûr que le liquide et les gaz ne puissent circuler l'un à côté de l'autre sans se mélanger.

La colonne de Gay-Lussac est tantôt ronde, tantôt carrée. La figure 51 représente une colonne ronde : cette dernière disposition procure une économie de plomb à section égale, et le métal étant plus raidi se fatigue moins.

La section de la colonne doit être suffisante pour que le passage des gaz n'y soit pas gêné.

Il n'y a pas de règle fixe pour indiquer les dimensions à donner à ces colonnes. On admet généralement qu'une tour de 2 mètres de diamètre et de 10 à 11 mètres de haut suffit pour un appareil de 4000 à 5000 mètres cubes : le cube de la tour ne forme pas alors 1 pour 100 du cube des chambres. Il est clair qu'en augmentant ces dimensions on arriverait encore à une meilleure absorption, mais les frais de construction et d'entretien finiraient par devenir trop considérables.

Dans les usines où l'on brûle des pyrites, un condenseur garni avec soin sera largement suffisant s'il représente environ 1 p. 100 de la capacité des chambres; si l'on brûle du soufre, on pourra diminuer les dimensions, parce que le volume des

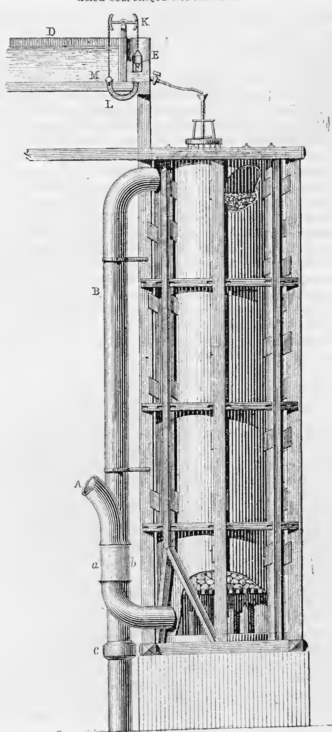


Fig. 51.

gaz à épuiser sera moindre. Dans ce cas, on se contente parfois de colonnes en poterie garnies de coke.

Dans les grandes usines, les tours de Gay-Lussac sont construites en plomb de 3 à 4 millimètres.

Le remplissage de la tour doit être fait avec le plus grand soin. On peut garnir le bas de briques très cuites posées de champ, en ménageant entre elles des intervalles suffisants pour répartir le gaz sur toute la section, ou bien on le laisse vide sous une grille formée de barres de fer garnies de plomb reposant sur des pièces de poterie. Sur ce soubassement repose la garniture de la tour : elle est quelquefois composée de pièces en verre ou en poterie, mais généralement de coke. Cette matière a l'avantage d'être légère, d'un prix peu élevé, et de présenter aux gaz une surface irrégulière favorisant leur contact avec l'acide. Il faut se garder d'employer du coke de cornues qui est trop friable, et qui, en s'écrasant, boucherait le tirage. On doit choisir du coke métallurgique, gris, à éclat et à son métalliques. On commence par former les étages supérieurs de gros fragments de 30 centim. de longueur environ, croisés l'un sur l'autre ; pour que le plomb ne soit pas déchiré, on a soin de poser contre le métal les têtes arrondies et relativement polies des morceaux qui ont touché toutes les parois du four. Ce travail doit être fait à la main et très soigneusement. A mesure qu'on s'élève à partir du premier tiers, on diminue la grosseur des fragments, en haut ils ont la dimension d'un œuf.

Le coke dur n'étant pas du tout attaqué par l'acide sulfurique nitreux, la tour débite un liquide clair au bout de deux ou trois jours de marche, après que les poussières ont été entraînées.

Une fois la tour remplie, on soude sur les parois le couvercle, qui est soutenu par des attaches en plomb, suspendues à des fers à T plombés.

Les gaz sont amenés des chambres par le tuyau en plomb A, muni d'une lanterne *a* permettant d'observer la couleur des gaz ; ils arrivent au bas de la tour. Ils s'échappent en haut par le tuyau B, muni également d'une lanterne *b* et d'un tambour *c* qui conduit le registre régulateur du tirage. Dans la figure 62, le tirage est supposé déterminé par la cheminée de l'usine, et le tuyau B va rejoindre un carneau qui communique avec la cheminée. Lorsqu'on ne dispose que d'un tirage très faible, il est bon de placer la tour près de la dernière chambre afin de ne pas augmenter les résistances par l'interposition d'un trop long conduit. Autrement, il y a avantage à l'en éloigner pour que les gaz arrivent secs et froids à la tour. Dans le premier cas, on arrive au même résultat en faisant préalablement circuler les gaz dans une longue caisse refroidie par de l'eau, ou traversée par un filet d'acide sulfurique.

En réalité, on détermine principalement la position de la colonne Gay-Lussac par la condition que la surveillance en soit facile.

Distribution de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est élevé par un monte-jus dans le réservoir D situé au-dessus du couvercle de la tour.

Pour répartir le liquide sur la surface du coke dans la colonne, il serait très difficile de régulariser l'écoulement par des robinets ; ceux-ci s'obstrueraient facilement, et d'ailleurs le réglage d'un grand nombre de robinets serait très délicat.

Gay-Lussac avait adopté un double auget à mouvement alternatif (fig. 52).

mobile autour de l'axe *f* en grès qui butait contre deux arrêts en terre cuite *d*, *g*; mais ce mode de distribution, toujours assez imparfait, ne fonctionne pas bien dans le cas où il s'agit d'un petit débit.

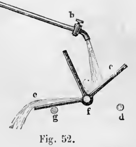


Fig. 52.

Actuellement, on emploie de préférence le distributeur de M. Schlœsing, qui fut établi pour la première fois à Aussig, en Bohême, par M. Seguer. C'est un tourniquet à réaction A en verre, tournant sur une crapaudine de verre (fig. 52), qui distribue tout l'acide fourni par un robinet *b* aux seize compartiments égaux d'une cuvette en plomb B établie au sommet de la tour. De la sorte, le robinet *b* de réglage est unique, et si le tourniquet est suffisamment mobile, on est sûr que tous les compartiments reçoivent la même quantité d'acide. De plus, le robinet de réglage et les ajutages du tourniquet, ayant à fournir tout le débit de l'acide, ont une ouverture assez grande et courent peu de risques d'être bouchés.

Du fond de chaque compartiment part un tuyau en plomb qui va déboucher sur le couvercle de la tour, environ à la moitié du rayon. Ce tuyau est rarement soudé, généralement il aboutit à une petite cloche (fig. 96 *a*), qui plonge dans un bain hydraulique pratiqué dans le couvercle.

Ce petit appareil distribue très exactement l'acide qu'il reçoit, reste à régulariser son alimentation.

Sur la figures 53, on voit un flotteur régulateur très commode. D est le réservoir d'acide, il communique par le tuyau L avec la bâche d'alimentation E. L'écoulement par le tuyau L est réglé par une soupape à boulet M. suspendue à un balancier K, reposant sur un couteau en acier I, qui porte à l'autre extrémité un vase F, qui flotte dans la bâche E. Lorsque l'acide dans E s'élève, la soupape se ferme, et inversement; on maintient donc ainsi un niveau constant dans la bâche d'alimentation, et par suite un écoulement constant par le robinet. Pour changer le débit, il suffit de lester ou de vider plus ou moins le vase F. de façon à faire varier le niveau normal en E.

RESTITUTION AUX CHAMBRES DES PRODUITS NITREUX.

On peut compter que l'application d'un bon condenseur de Gay-Lussac permet d'économiser les deux tiers environ de l'acide nitrique ou du nitrate de soude consommés autrefois dans cette fabrication. Il nous reste à voir comment on fait rentrer dans la circulation les produits nitreux retenus en combinaison dans l'acide sulfurique.

Décomposition de l'acide sulfurique nitreux dans les chambres. — Nous avons vu que cette combinaison est détruite lorsque l'on étend l'acide avec de l'eau ou même avec de l'acide dilué. Dans les anciennes usines, on se contentait de diriger la dissolution dans la cuvette des grandes chambres, près de l'entrée des gaz, et elle s'y trouvait décomposée par l'acide suffisamment étendu d'eau; mais,

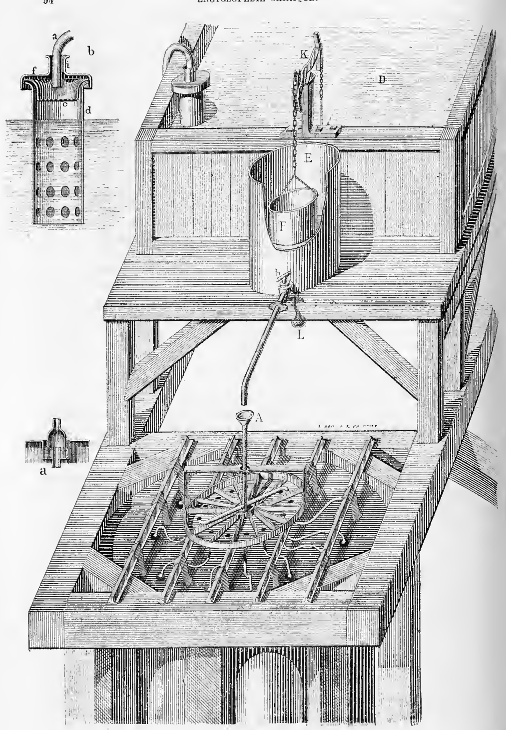


Fig. 53.

comme, dans cette décomposition, il se produit de l'acide nitrique, le fond de la cuvette était rapidement percé.

Pour éviter les réparations aux grandes chambres nécessitées par cette attaque du plomb, on recourut à l'emploi d'un petit tambour en tête B, figure 54, où l'on faisait concourir l'action de l'acide sulfureux et celle de la vapeur d'eau à la réduction de l'acide nitreux. Ce liquide était élevé dans un réservoir placé à la partie supérieure, d'où il coulait, par le robinet e, dans le tube en S d, qui l'amenait sur la première tablette a, il tombait de tablette en tablette, en formant sur chacune une nappe de $0^m,10$ de hauteur, tandis que les gaz sulfureux amenés par le tuyau c et la vapeur lancée par le petit tube b montaient en sens contraire, et décomposaient le liquide des tablettes avec lequel ils étaient en contact. Arrivé en haut, le courant gazeux, chargé de produits nitreux, se rendait dans les chambres par le gros tuyau E, tandis que l'acide sulfurique très étendu et dénitrifié s'écoulait par le tube c, pour se rendre dans la cuvette de la première chambre. Ces tambours s'attaquaient rapidement, parce que le poids d'acide qui y circulait formait un volant insuffisant pour parer aux inégalités inévitables dans l'arrivée des gaz chauds et de la vapeur. Il en résultait que le degré de l'acide était constamment variable, ce qui est une cause d'attaque du plomb; et il devait arriver de temps en temps qu'en bas l'acide contînt de l'acide nitrique.

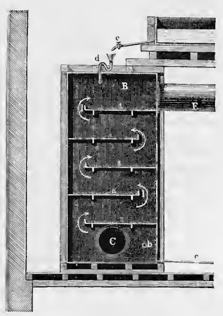


Fig. 54.

Dans les usines anglaises, on se contentait de faire arriver dans un petit bassin en grès disposé dans la première chambre, près de l'arrivée des gaz, de l'eau et de l'acide nitreux en proportions réglées par deux robinets et de porter le mélange à l'ébullition par un jet de vapeur : l'acide sulfureux contribuait à la réaction et préservait un peu le plomb. Pour compléter cette disposition, il est bon de faire couler l'acide nitroso-sulfurique dilué sur une cascade de terrines comme celle qui est représentée figure 56, de façon à donner à l'acide sulfureux le temps de décomposer les produits nitreux avant qu'ils viennent se mélanger au liquide de la cuvette.

Tour de Glover. — C'est en partie aux raisons que nous venons d'indiquer qu'il faut attribuer le peu de faveur avec lequel les fabricants ont adopté le procédé de Gay-Lussac. Mais les inconvénients que nous venons de signaler ont disparu aujourd'hui.

Les fabricants anglais des bords de la Tyne et du Lancashire ont, à la suite des

essais de M. Glover (1859), supprimé tous les ennuis provenant des anciennes méthodes de dénitrification, en confiant à un appareil bien supérieur aux précédents la régénération des produits nitreux sous la double action de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux. Dans cet appareil qui porte partout le nom de *tour de Glover*, la vapeur d'eau est fournie par l'acide sulfurique faible que le courant d'acide sulfureux très chaud est chargé de concentrer.

En principe, on fait couler dans cette tour, garnie de matériaux inattaquables, l'acide sulfurique nitreux provenant du condenseur Gay-Lussac et tout l'acide des chambres qui a besoin d'être concentré, et fait monter, en sens inverse de ce courant, les gaz chauds des fours. L'acide des chambres dilue suffisamment l'acide sulfurique nitreux pour que celui-ci soit complètement décomposé sous la triple action de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et de la chaleur. Il se forme de l'acide sulfurique avec dégagement de bioxyde d'azote, d'après la réaction : $2SO^3, AzO^3 + SO^2 + 2HO = 3SO^3, HO + AzO^2$. Cette réaction se produit dans le haut de la tour, et pendant le reste du trajet l'acide se concentre jusqu'à 60 ou 62°B. La dénitrification de l'acide est tellement complète que l'on n'obtient aucune réaction en traitant l'acide qui coule au pied de la tour par le sulfate ferreux.

Ainsi la tour de Glover est chargée de remplir quatre fonctions : 1° elle dénitrifie l'acide du condenseur; 2° elle refroidit les gaz des fours; 3° elle concentre sans frais, au besoin, toute la production des chambres à 60 ou 62°; 4° enfin elle envoie aux chambres la vapeur dégagée par la concentration, en déchargeant d'autant les générateurs de l'usine.

Il est clair que l'acide concentré obtenu est en trop grande quantité pour servir uniquement aux condenseurs Gay-Lussac; aussi dans beaucoup d'usines emploie-t-on l'excès disponible à relever par son mélange le degré de l'acide des chambres pour la fabrication du sulfate de soude.

Pour obtenir tous ces résultats, la seule dépense consiste à élever l'acide au sommet des tours.

Lorsque cet appareil commença à être connu, on craignit d'abord qu'il ne résultât de son emploi une perte de produits nitreux si on y envoyait, avec l'acide sulfureux, les produits de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique dans les fours, ou l'acide nitrique tout formé. Il résulte, en effet, d'expériences de M. Kuhlmann, que l'acide sulfureux réagissant à chaud sur le bioxyde d'azote, en présence de mousse de platine, le réduit totalement, et que cette réaction se produit même sous la simple action de la chaleur, quoique plus faiblement. Heureusement, les conclusions tirées de cette expérience étaient illogiques, parce que le mode d'opérer s'éloigne trop des conditions où fut fait l'essai de laboratoire. En réalité, dans la tour de Glover, l'acide sulfureux n'est pas pur, mais dilué par un énorme excès d'oxygène et d'azote : il n'y a pas non plus de corps poreux remplissant le rôle de la mousse de platine. Il est vrai que si l'oxygène vient momentanément à manquer, une partie du bioxyde d'azote pourra être réduit; mais, dans les conditions de bonne marche des fours, l'excès d'oxygène est toujours suffisant pour transformer constamment le bioxyde d'azote en acide nitreux ou hyponitrique.

Dans un travail reproduit par le *Dengler's Journal* (t. CCXXV, p. 474), M. Lunge a étudié les produits de la réaction qui se passe dans les tours de Glover, et trouvé que lorsque la proportion d'air est normale dans le mélange gazeux, on peut porter

la température jusqu'à 200°, sans que les composés nitreux provenant de la réaction de l'acide sulfurique nitreux sur l'acide sulfureux cessent d'être totalement absorbés par l'acide sulfurique concentré : il n'y a donc pas formation de protoxyde d'azote. Au reste, si ce phénomène pouvait se produire, il aurait *a fortiori* lieu dans les manches des fours où la température est bien plus élevée, et l'on aurait renoncé depuis longtemps à y décomposer le nitrate de soude.

En réalité la pratique a donné tort à ces craintes exagérées, et on redoute si peu la perte de produits nitreux dans la tour de Glover que, dans certaines usines, on y envoie directement l'acide nitrique, tandis que dans d'autres, on y dirige les gaz sulfureux des fours, chargés des produits nitreux provenant de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique.

Disposition d'une tour de Glover. — Une tour disposée comme le condenseur de Gay-Lussac serait détruite très rapidement par suite de l'attaque du plomb par l'acide sous l'influence de la température très élevée qui règne dans le bas. Il faut la revêtir à l'intérieur d'une enveloppe inattaquable, qui protège le plomb. Le mieux est de former cette garniture de blocs de lave : mais on peut aussi employer d'autres matériaux, tels que des briques très siliceuses. On laisse un jeu de 6 à 8 millimètres entre le plomb et la garniture.

La tour peut être ronde ou carrée : nous donnons la préférence à la première forme, qui procure une économie de plomb et donne plus de rigidité au métal, bien que l'autre soit plus facile à construire et à garnir à l'intérieur.

Les fig. 55 à 58 montrent la disposition d'une tour de Glover ronde, et garnie de laves desservant un appareil de 4,600 m. c. environ. La tour mesure $2^m 50$ de diamètre intérieur et 7^m de haut. Elle repose sur un massif en bonne maçonnerie, enduit de ciment et protégé à la partie supérieure par une lame de plomb de 5 millimètres contre les fuites d'acide.

Sur ce massif est montée une charpente en chêne ou en sapin, composée de 8 poteaux carrés, assemblés à tenons en haut et en bas dans deux semelles octogonales. Les poteaux ont de $0^m,25$ à $0^m,30$ de côté. Ils sont reliés par deux lignes d'entretoises, munies de boulons de serrage. Les attaches sont fixées sur les poteaux.

La cuvette forme bain hydraulique. C'est la partie qui use le plus, parce qu'à la surface de l'acide il n'y a pas d'enduit adhérent de sulfate de plomb pour protéger le métal ; on lui donne une très forte épaisseur : jusqu'à 18 millimètres. Pour pouvoir relever le bord de la cuvette, on est obligé de chauffer le plomb afin de l'adoucir. Autant que possible, on forme la cuvette d'une seule pièce : si les dimensions fournies par les usines ne le permettent pas, on ne peut songer à faire une soudure comme d'habitude, parce que, sous cette épaisseur, on n'arriverait pas à fondre le plomb avec le dard du chalumeau. On juxtapose les deux pièces à souder taillées en biseau, et dans la rainure on coule du plomb très surchauffé, qui fond le rebord des lames et se solidifie avec lui. On pratique en un point un bec pour l'écoulement de l'acide. Ce bec et la partie voisine sont rapidement attaqués par l'acide chaud qui enlève constamment le sulfate de plomb et laisse le métal à nu : comme les réparations sont très difficiles, on a soin de garnir ces points à l'intérieur d'une pièce de rechange plaquée contre le métal, qui est facile à remplacer lorsqu'elle est usée.

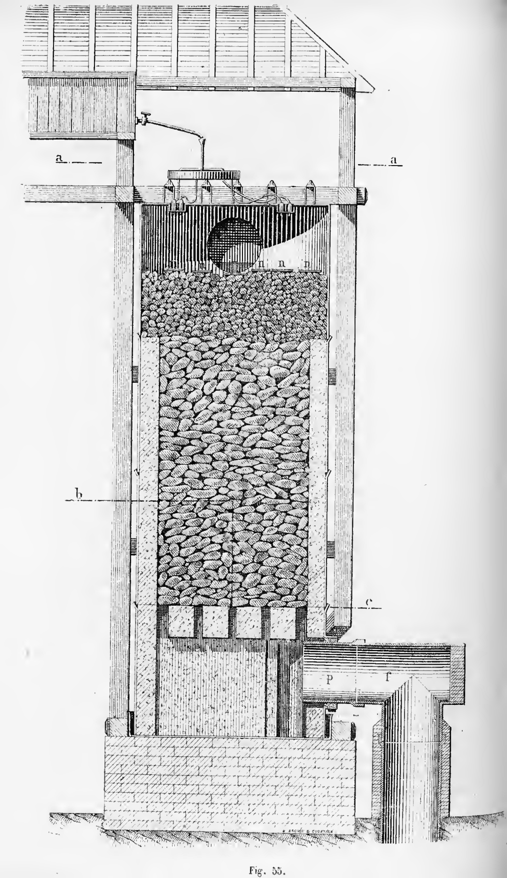


Fig. 55.

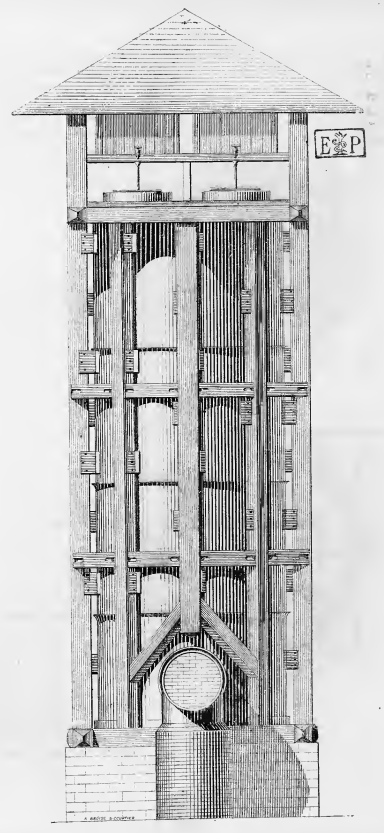
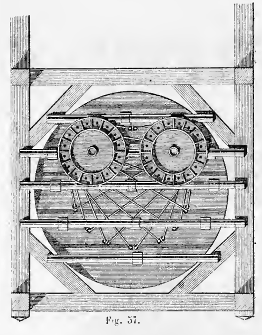
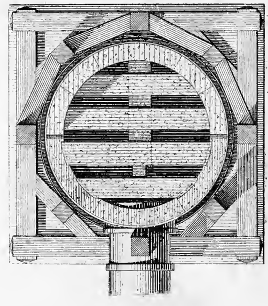


Fig. 56.

La colonne est formée de 4 anneaux de plomb que l'on soude en place : les deux premiers ont 11 millimètres d'épaisseur, le troisième 8 et le dernier 6. Les bords du dernier sont rabattus en dedans pour qu'on y soude le couvercle, soutenu par des attaches qui tiennent sur cinq petits fers à T, ou mieux sur cinq rails qui portent sur les sablières.


Fig. 57.

Le revêtement en lave garnit les trois premiers anneaux, le quatrième est nu, la température en haut étant trop basse pour qu'on ait à craindre l'attaque du plomb. La garniture est formée de 18 pièces de lave ayant la hauteur de chaque rouleau et couvrant chacune le sixième de la circonférence intérieure. Elles ont $0^m,25$ à $0^m,50$ d'épaisseur. Les joints entre ces pièces sont aussi faibles que possible ; on les alterne d'un étage à l'autre. Quatre ou cinq dalles en lave, posées sur champ, forment une grille. Quelquefois, on les supporte par le milieu sur une murette formée d'une pièce de lave de mince épaisseur, amincie devant l'arrivée du gaz pour ne pas former un trop grand obstacle.


Fig. 58.

Quand on n'emploie pas de lave pour le revêtement, on lui substitue des briques très siliceuses, assemblées sans mortier [1]. En

1. Les briques réfractaires de Mold, comté de Flintz, pays de Galles, conviennent très bien pour cet usage. Des briques de cette fabrique, exposées pendant 18 mois à l'action de l'acide chaud, étaient encore étanches et parfaitement sonores.

effet, la chaux se dissoudrait, le goudron ou l'asphalte fondraient, et l'argile se transformerait en sulfate d'alumine en se gonflant très fortement. Il faut donc, pour racheter l'absence du mortier, veiller à ce que les briques soient montées par couches parfaitement horizontales, et même les user au besoin l'une sur l'autre. La grille est formée par des voûtes à claire-voie, composées de pièces spéciales.

La garniture est souvent formée jusqu'à mi-hauteur de briques réfractaires de même nature que le revêtement. Quand on dispose de rognons de silex suffisamment gros, on peut en former toute la garniture. Les rognons de silex de la craie procurent, sous ce rapport, une ressource précieuse. On les emploie après les avoir débarrassés des matières terreuses par un lavage à l'acide chlorhydrique. Il faut toutefois s'assurer qu'ils n'éclatent pas à la chaleur, parce qu'ils pourraient boucher le tirage. La dimension des morceaux va en diminuant, à mesure qu'on s'élève.

On remplit souvent le dernier quart supérieur avec des fragments de coke de four, de plus en plus petits.

En dessus de la garniture, on place de petites dalles réfractaires *n* aux points où tombe l'acide, pour le forcer à se diviser en rejaillissant.

Les gaz arrivent en bas de la tour. Le joint entre la tour et la conduite présente quelques difficultés. En effet, on ne peut réunir directement les tuyaux de fonte avec une tubulure de plomb, à cause de la haute température des tuyaux de fonte. Une bonne solution consiste à employer pour le raccord un tuyau en poterie réfractaire *p*, assez épais, dans lequel le coude en fonte *f* entre avec emboîtement. Le tuyau *p* pénètre jusque dans la tour, et est entouré d'une tubulure en plomb laissant un vide de 25 millimètres rempli d'asphalte. Le tout est consolidé par des brides.

Le tuyau d'arrivée des gaz, dans le cas actuel, a $0^{m}\,75$ de diamètre. On doit toujours lui donner une plus grande section qu'aux tuyaux des colonnes Gay-Lussac, puisqu'il reçoit des gaz chauds et qu'il n'y a pas encore eu de condensation.

Le tuyau de sortie a de 60 à 65 centimètres. Il est incliné vers les chambres. Une languette *m* en plomb empêche l'acide de rejaillir dans l'intérieur.

Dans le modèle représenté ici, l'acide sulfurique nitreux et celui des chambres sont distribués par deux tourniquets différents, et ne se mélangent que dans la tour. Les fig. 55, 56, 57 montrent le détail de la distribution.

L'acide sulfurique nitreux est élevé par un monte-jus spécial en plomb, consolidé par une garniture de plâtre, dans une garniture de tôle.

La tour de Glover doit être montée sur un soubassement, tel que sa hauteur corresponde à celle des chambres. Elle contribue à donner du tirage aux fours.

Cet appareil peut s'appliquer à toute espèce de fours, mais avec les fours à poussière, il est bon de la faire précéder d'une chambre de dépôt suffisante pour que l'acide n'y soit pas trop souillé.

On doit la placer assez près des fours pour que les gaz y entrent à une température d'environ 300°.

Le seul inconvénient notable de cet appareil consiste en ce que les poussières entraînées sont retenues par l'acide qui devient impropre à certains usages. Il contient du sulfate de fer qui empêche qu'on le concentre dans les vases de platine, parce qu'il dépose sur le métal et dans le tuyau de sortie des croûtes adhérentes,

qui causent une grande fatigue, et que les cristaux très durs qui se séparent usent rapidement les parois. Par contre, on obtient, par le fait même, un acide plus pur dans les chambres.

Outre l'acide sulfurique nitreux, on peut faire passer dans la tour de Glover les acides chargés de produits nitreux qui proviennent de la fabrication des couleurs dérivées de la houille.

L'acide qui sort de la tour de Glover a une température de 120 à 130°. Dans une grande usine, on ne peut songer à l'emmagasiner dans des réservoirs pour le laisser refroidir avant de l'envoyer aux colonnes de Gay-Lussac. Un bon réfrigérant consiste en une caisse en plomb, refroidie par un serpentin que traverse un courant d'eau.

THÉORIE DE LA FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES CHAMBRES DE PLOMB.

Nous avons dit, au début de cette étude sur la fabrication de l'acide sulfurique par la seule méthode employée en grand de nos jours, que la production de ce corps repose sur l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène atmosphérique, activée par l'intermédiaire des oxydes supérieurs de l'azote. L'examen que nous venons de faire des phénomènes qui se passent dans l'intérieur des chambres de plomb et des appareils auxiliaires, va nous permettre d'aborder maintenant avec fruit l'étude des théories qui ont été tour à tour présentées pour expliquer les réactions qui concourent la production de l'acide sulfurique.

Par la combustion du soufre on obtient directement de l'acide sulfureux avec des traces d'acide sulfurique anhydre. La transformatiou de cet acide sulfureux en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique présente deux phases distinctes : 1° la réduction de l'acide nitrique en bioxyde d'azote, en passant par les deux états intermédiaires; 2° le transport sur l'acide sulfureux de l'oxygène de l'air introduit dans les chambres par l'intermédiaire de ce bioxyde d'azote.

Cette seconde phase est la plus importante, car la quantité d'acide nitrique introduite dans les appareils est beaucoup trop faible pour fournir par sa réduction aux besoins de la fabrication. En effet, si le nitrate de soude devait seul suffire à l'oxydation de l'acide sulfureux il faudrait, en admettant que la réduction fût complète, pour 1 équivalent de soufre, soit 16 kilogrammes, $\frac{1}{5}$ d'équivalent de nitrate, soit $\frac{85}{5} = 17$ kilogrammes ou pour 100 kilogrammes de soufre 106^k,25 de nitrate de soude. En pratique on emploie $^1/_{30}$ environ de cette quantité.

Ainsi l'oxygène de l'air joue un rôle prépondérant, et les oxydes de l'azote ne lui servent en quelque sorte que de véhicule. Dans ces réactions intermédiaires, l'oxygène forme avec le bioxyde d'azote des vapeurs rutilantes que nous avons appelées gaz nitreux.

Ancienne théorie. — La première étude scientifique sérieuse fut faite par MM. Clément et Desormes : elle remonte à 1806 (*Annales de Chimie*, 1806). Ils montrèrent que la quantité d'acide nitrique employée dans la fabrication ne peut fournir qu'une faible portion de l'oxygène nécessaire, et en conclurent que l'acide nitrique n'est qu'un instrument d'oxydation, et que le gaz nitreux prend l'oxygène à l'air,

pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état qui lui convient. — Ils ajoutaient : « l'introduction de l'eau dans les chambres a pour but d'opérer le dégagement du gaz nitreux ; . . . . la décomposition du gaz nitreux est quelquefois portée jusqu'à l'état d'oxydule d'azote, cela paraît provenir aussi d'une trop grande action de l'eau sur le gaz. »

Ces savants firent aussi connaître l'existence des cristaux des chambres de plomb, et leur firent jouer un rôle capital.

Ils admettaient que cette combinaison constitue une phase nécessaire de la fabrication. Il se produisait d'abord une oxydation de l'acide sulfureux et l'acide sulfurique formé se combinait avec l'acide nitreux pour former les cristaux qu'ils avaient découverts : ceux-ci, en présence d'un excès d'eau, se décomposant et abandonnant, d'une façon continue et régulière, de l'acide sulfurique hydraté et des gaz nitreux. Les équations suivantes représenteraient leur façon d'envisager le phénomène :

$$(1)\quad 2SO^2 + 2\,AzO^4 + HO = \underset{\text{(cristaux)}}{2SO^3,\ AzO^3,\ HO} + AzO^2$$
$$(2)\quad 2SO^3,\ AzO^3,\ HO + HO = 2(SO^3,\ HO) + AzO^3$$
$$(3)\quad 2\,AzO^3 + 2O = 2\,AzO^4.$$

Ainsi l'acide sulfurique ne serait d'après cette théorie qu'un produit secondaire de la décomposition des cristaux de Clément et Desormes par la vapeur d'eau.

En 1812, H. Davy montra que les gaz sulfureux et nitreux secs ne réagissent pas l'un sur l'autre, mais qu'une trace d'eau détermine la production des cristaux des chambres. Il se rangea à la théorie de Clément et Desormes, ainsi que la Prevostaye, Gmelin, Gauthier, etc.

Théorie de Berzélius. — Toutefois les fabricants observaient très rarement les cristaux dans leurs chambres et considéraient leur présence comme un accident. Se basant sur cette notion pratique, Berzélius établit, en principe, contrairement à la théorie courante, que les cristaux des chambres n'exercent aucune influence sur la fabrication. D'après lui : « lorsque le gaz oxyde nitrique (bioxyde d'azote) entre en contact avec l'air, il se convertit, aux dépens de celui-ci, en acide nitreux qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux et l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se condenser ; quant à l'acide nitreux, il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités d'acide sulfureux et d'air humide. » Cette double réaction se continue indéfiniment jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit changé en acide nitrique, pourvu qu'il y ait toujours des quantités suffisantes d'oxygène et de vapeur d'eau.

Théorie de Péligot. — M. Péligot arriva à une conclusion identique à celle de Berzélius, en ce qui concerne le rôle des cristaux des chambres de plomb. Il montra en effet que non seulement la production des cristaux n'est pas indispensable mais encore qu'elle n'a jamais lieu quand on réunit les conditions considérées comme les plus favorables à la production de l'acide sulfurique : en d'autres termes, qu'en bonne marche il ne doit jamais se former de cristaux. Mais il repoussait, en

même temps, la théorie de Berzélius en ce qui concerne le mode de transport de l'oxygène par les produits nitreux. D'après lui le seul agent d'oxydation est l'acide nitrique. Par l'action de l'acide sulfureux il est ramené à l'état d'acide hyponitrique qui en présence de la vapeur d'eau se dédouble en acide nitrique et bioxyde d'azote. Ce dernier corps, en fixant l'oxygène de l'air, reconstitue de l'acide hyponitrique, qui se décompose de nouveau en bioxyde d'azote et acide nitrique, celui-ci oxyde une nouvelle quantité d'acide sulfureux, passe à l'état d'acide hyponitrique, etc.

La série des réactions est représentée par les équations suivantes :

$$(1)\quad 3(AzO^5,HO) + 3SO^2 = 3(SO^3,HO) + 3\,AzO^4$$
$$(2)\quad 3\,AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5,HO) + AzO^2$$
$$(3)\quad AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$(4)\quad 2(AzO^5,HO) + 2SO^2 = 2(SO^3,HO) + 2\,AzO^4.$$

D'après cette hypothèse, l'acide sulfureux réagirait exclusivement sur l'acide nitrique constamment régénéré. Pour baser cette théorie M. Péligot s'appuie sur les deux faits suivants :

1° Le bioxyde d'azote ne donne avec l'oxygène que de l'acide hyponitrique ;

2° L'acide sulfureux n'agit sur l'acide hyponitrique que sous l'influence d'une forte pression.

Cependant M. Péligot lui-même constate que si l'acide nitrique concentré est facilement décomposé par l'acide sulfureux il n'en est pas de même de l'acide nitrique étendu, à moins qu'on ne fasse intervenir une température élevée de 60 à 80°, c'est-à-dire qu'on ne se mette en dehors des conditions de bonne marche des chambres. Or, dans les chambres, l'acide nitrique se trouve forcément très étendu.

Objections de Berzélius. — D'ailleurs, Berzélius répondit bientôt à la théorie de M. Péligot. Il fit voir par des expériences eudiométriques que si l'on fait agir l'air sur le bioxyde d'azote, il se forme de l'acide nitreux si le bioxyde d'azote est en excès et un mélange d'acide nitreux et d'acide hyponitrique, s'il y a un excès d'air, mais que dans aucun cas il ne se produit exclusivement de l'acide hyponitrique.

Expériences de Weber. — Les résultats obtenus par Weber, dans des expériences en grand en 1866 et 1867 (*Poggendorf's Annalen*), contredisent tout aussi complètement la théorie de M. Péligot, et forcent d'admettre que la présence de l'acide nitreux est indispensable à la production de l'acide sulfurique.

Il a montré que si l'on fait absorber de l'acide hyponitrique dans de l'eau, il ne se forme pas uniquement du bioxyde d'azote et de l'acide nitrique mais aussi de l'acide nitreux puisque le liquide décompose l'iodure de potassium, en mettant l'iode en liberté. Or ni le bioxyde d'azote, ni l'acide hyponitrique, ni l'acide nitrique n'ont ce pouvoir. Cette solution d'acide nitreux résiste à des températures supérieures à 60° sans se décomposer complètement, puisqu'elle décompose encore l'iodure de potassium quand on la chauffe presque à l'ébullition.

L'eau chargée ainsi d'acide nitreux, transforme presque instantanément l'acide sulfureux en acide sulfurique ; tandis que si on traite par l'acide sulfureux de l'acide nitrique très étendu (5 0/0), il n'y a pas de réaction à froid, et elle est à peine sensible à 40°.

L'acide nitrique, plus concentré, quand il est pur, n'exerce encore qu'une action insignifiante à la température ordinaire sur l'acide sulfureux, tandis que si l'on étend même de beaucoup d'eau l'acide nitrique fumant qui contient de l'acide nitreux, l'oxydation est très énergique.

D'après cela, l'acide nitreux doit être considéré comme le principal agent d'oxydation de l'acide sulfureux dans les chambres de plomb.

Pour achever de bien nous rendre compte des réactions, il faut considérer ce qui se passe quand l'acide sulfurique est en présence des acides nitreux ou hyponitrique. Suivant son degré de dilution il se produit soit une dissolution de ces corps, soit de l'acide nitroso-sulfurique. Lorsque l'acide des chambres a la densité normale, ces dissolutions sont facilement réduites par l'acide sulfureux, avec formation de bioxyde d'azote et d'acide sulfurique; il est peu probable que dans ces conditions il y ait eu formation préliminaire d'acide nitrique, car si l'on fait passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de $\frac{1}{5}$ d'acide nitrique pur dans de l'acide sulfurique de densité 1,5, on observe d'abord une coloration bleue et une réaction nette sur l'iodure de potassium, puis une effervescence, et la décoloration du liquide. D'après cela, l'acide nitrique a dû se réduire de suite en acide nitreux, puis en bioxyde d'azote. L'acide nitrique ne paraît donc pas pouvoir subsister dans l'acide sulfurique des chambres tant que celui-ci a la densité normale.

Si le degré de l'acide des chambres s'élève, on peut y trouver en dissolution des cristaux nitro-sulfuriques, très difficilement réductibles par l'acide sulfureux.

Lorsque les chambres contiennent un acide trop dilué, on peut y trouver de l'acide nitrique, mais celui-ci disparaît dès que le liquide se concentre.

Cette influence de l'acide sulfurique formé sur les acides nitreux et nitrique a, comme on le voit, une importance dont la théorie de M. Péligot ne tient pas compte.

En résumé, d'après M. Weber, l'acide sulfureux est oxydé par l'oxygène de l'acide nitreux dissous dans l'eau ou l'acide sulfurique étendu qui forment un brouillard dans la chambre : cette dissolution prend naissance directement ou lors de la décomposition de l'acide hyponitrique par l'eau ou l'acide étendu. Dans ce dernier cas il se forme de l'acide nitrique qui n'est réduit que lentement par l'acide sulfureux.

Les équations suivantes représentent l'hypothèse de Berzélius, développée par M. Weber :

Réactions principales
$$\begin{cases} SO^2 + AzO^3 + HO = SO^3,HO + AzO^2 \\ AzO^2 + O = AzO^3 \end{cases}$$

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$2AzO^4 + 2HO = AzO^5,HO + AzO^3,HO$$
$$2\,(AzO^5,HO) + 5\,SO^2 + 5HO = 5\,(SO^3,HO) + AzO^3 + AzO.$$

Les trois dernières formules représentent les réactions accessoires qui peuvent se passer dans les chambres.

Il semble qu'il doit en être ainsi, car nous avons vu qu'en présence d'acide sulfurique de concentration moyenne, le bioxyde d'azote n'absorbe pas plus d'oxygène qu'il n'en faut pour former l'acide nitreux, même quand l'oxygène est en excès.

Il ne se ferait d'après cela d'acide hyponitrique que dans la dernière chambre si la production d'acide sulfurique y était presque nulle, les gaz étant dépouillés déjà d'acide sulfureux.

L'analyse de l'acide qui sort du condenseur Gay-Lussac confirme ces idées, car on n'y trouve d'habitude que de l'acide nitreux, tandis que si on sature de l'acide sulfurique à 60° par de l'acide hyponitrique pur, on y trouve équivalents égaux d'acide nitreux et d'acide nitrique.

En réalité on peut trouver en tête un peu de bioxyde d'azote, au milieu presque uniquement de l'acide nitreux, et en queue un peu d'acide hyponitrique.

Causes des pertes de produits nitreux. — Dans toutes les théories que nous venons de passer en revue, les mêmes composés nitreux peuvent servir indéfiniment à la production de l'acide sulfurique. La pratique montre qu'il n'en est pas ainsi, mais qu'on en perd une quantité correspondant, dans les conditions de bonne marche, à 3 ou 4 parties de nitrate de soude pour 100 de soufre.

Cette perte provient de diverses causes :

1° D'un mauvais fonctionnement ou d'une hauteur insuffisante du condenseur Gay-Lussac ;

2° D'un manque d'air dans les chambres en queue, ou d'un mélange imparfait des gaz, tel qu'une petite partie du bioxyde d'azote n'ait pas été réoxydée ;

3° De la présence d'acide arsénieux dans l'acide du condenseur Gay-Lussac : l'acide arsénieux en se transformant en acide arsénique réduit l'acide nitroso-sulfurique, et dégage du bioxyde d'azote qui peut n'avoir pas le temps de se réoxyder complètement avant de sortir du condenseur ;

4° De la présence de produits nitreux dans l'acide tiré des chambres, produits qui sont perdus quand tout l'acide ne repasse pas à la tour de Glover.

Ces causes, dont plusieurs sont accidentelles, sont insuffisantes pour expliquer les pertes constatées dans la pratique.

5° De la réduction d'une portion de l'acide nitreux en protoxyde d'azote, inoxydable par l'action d'un excès d'eau sur l'acide nitreux. M. Weber a montré en effet que si on mélange deux dissolutions aqueuses d'acide nitreux pur et d'acide sulfureux, il se produit une quantité d'acide sulfurique correspondant à celle qu'indique la formule :

$$AzO^3 + 2\,SO^2 + 2HO = 2\,(SO^3,HO) + AzO.$$

et que si on recueille le gaz dégagé on trouve que c'est du protoxyde d'azote. Ce phénomène doit toujours se passer sur une petite échelle, près des jets de vapeur.

L'acide nitrique très étendu d'eau donnerait également lieu à une réduction analogue, sous l'action de la chaleur ; mais en présence d'acide sulfurique, il ne se forme jamais que du bioxyde.

PURIFICATION DE L'ACIDE DES CHAMBRES.

L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres, ce qu'on nomme *l'acide des chambres*, marque de 52 à 55° B, c'est-à-dire qu'il contient de 62 à 72 pour 100 d'acide sulfurique monohydraté, SO^3, HO.

Il contient toujours diverses matières étrangères provenant des substances employées et do l'usure des appareils. C'est naturellement l'acide fabriqué avec les pyrites qui est le plus impur. Dans la plupart des applications il peut être employé tel quel, mais, pour certains usages, il faut le purifier avant de le livrer. Cette opération précède alors la concentration.

On y trouve toujours du fer et du plomb, et habituellement l'acide sulfureux, l'acide nitrique, l'acide nitreux, le sélénium, le chlore, le fluor, l'arsenic, l'alumine, la chaux et des matières organiques. Quelques-unes de ces matières s'excluent mutuellement comme l'acide sulfureux et l'acide nitrique. Parfois on rencontre le thallium, le mercure, etc.

Le sulfate de plomb se sépare de lui-même par un long repos lorsqu'on dilue l'acide; le fer donne de petits cristaux très durs de sulfate de sesquioxyde.

L'acide sulfurique au soufre est toujours plus pur, notamment il ne contient pas d'arsenic.

L'arsenic doit être éliminé pour certaines industries, et les produits nitreux doivent être détruits, si l'acide doit être concentré dans les vases de platine; en effet l'acide sulfurique nitreux les attaque avec une grande énergie ainsi que l'a montré M. Scheurer-Kestner.

Élimination des composés nitreux. — La présence des composés nitreux dans l'acide des chambres se reconnaît très facilement au moyen de l'iodure de potassium amidonné, de la brucine et surtout du sulfate de protoxyde de fer.

Afin d'enlever sans perte la majeure partie des produits nitreux, on fait parfois circuler de l'acide sulfureux à la surface de la première chaudière de concentration

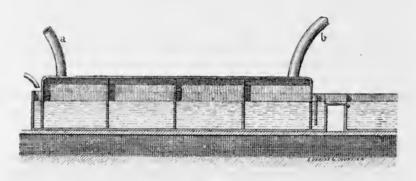


Fig. 59.

(fig. 59). Cette chaudière est recouverte d'une boîte en plomb divisée par des cloisons en plomb formant chicane, de façon à forcer l'acide sulfureux à lécher toute la surface du bain. Le gaz emprunté aux conduites des fours arrive par le tuyau *a* et s'échappe par le tuyau *b* qui le conduit en tête de la première chambre; un jet de vapeur détermine dans le tuyau *b* l'appel nécessaire. L'acide sulfureux réagissant sur les produits nitreux à l'aide de la chaleur, et de la vapeur d'eau dégagée, forme de l'acide sulfurique, et l'excès passe dans les chambres entraînant le bioxyde d'azote qui se trouve réutilisé.

Ce procédé ne donne pas un résultat complet, ainsi que nous l'avons vu en étudiant l'action de l'acide *nitroso-sulfurique*. Pour arriver à une destruction complète des produits nitreux, on emploie le sulfate d'ammoniaque, qui donne de l'azote et de l'eau :

$$SO^3,HO + AzO^3 + AzH^3, HO, SO^3 = 2Az + 2(SO^3,HO) + 5HO.$$

Un essai préliminaire indique la proportion de sulfate d'ammoniaque à introduire pour que l'acide sulfurique ne donne plus de coloration rose avec le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide oxalique donne un résultat analogue, mais moins complet; chauffé au contact de l'acide sulfurique, il perd son eau de cristallisation, et se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone : ce dernier corps est changé par les produits nitreux en acide carbonique et il se dégage de l'azote.

Élimination du sélénium. — Beaucoup de minerais sulfureux contiennent du sélénium qui se transforme dans les fours en acide sélénieux volatil. Il est réduit par l'acide sulfureux, et donne un précipité pulvérulent d'un rouge vif, qui reste en suspension dans l'acide des chambres et le colore. Lorsque cet acide est nitreux, le sélénium se redissout en partie.

La présence de sélénium dans l'acide n'a presque jamais d'inconvénients à moins qu'il ne s'agisse de traiter les alliages d'or pour l'extraction de ce métal, car il détermine la dissolution de l'or. Pour éliminer le sélénium, on peut ajouter à l'acide du sulfite acide d'ammoniaque; l'acide sulfureux dégagé précipite le sélénium, tandis que l'ammoniaque détruit les composés nitreux.

On obtient également de l'acide privé de sélénium en concentrant les *petites eaux* distillées pendant la concentration de l'acide sulfurique dans les vases de platine. Au reste le traitement par l'hydrogène sulfuré qui a pour but d'éliminer l'arsenic précipite aussi le sélénium.

Élimination de l'arsenic. — L'acide sulfurique provenant de la combustion des pyrites est presque toujours arsenical. La proportion d'arsenic varie avec la qualité de pyrite employée, et avec la longueur des manches de départs. Une partie se trouve également retenue dans la tour de Glover.

Quelques pyrites allemandes contiennent tellement d'arsenic que dans certains cas, on trouve des cristaux d'acide arsénieux au fond des touries d'acide fabriqué avec ces pyrites. Cameron dit avoir trouvé jusqu'à 31 grammes d'acide arsénieux dans 4 kilogrammes d'acide sulfurique.

D'après Filhol et Lacassin, plusieurs acides du commerce contiennent de 6 à 12 millièmes d'arsenic.

L'acide sulfurique destiné à la fabrication de la soude peut être impunément arsénical, car l'arsenic s'élimine de lui-même à l'état de chlorure pendant l'opération. Dans la fabrication des engrais, il n'a pas non plus d'inconvénient.

Mais pour beaucoup d'usages, l'acide sulfurique ne peut être employé sans danger lorsqu'il contient de l'arsenic. Ainsi lorsqu'il sert au décapage des tôles destinées à la fabrication du fer-blane, l'acide arsénieux qu'il contient se réduit et il

se dépose sur le fer des taches d'arsenic métallique sur lesquelles l'étain ne prend pas.

Dans le procédé Deacon, l'arsenic est également un inconvénient sérieux.

Enfin au point de vue sanitaire, la présence de l'arsenic est inadmissible lorsque l'acide sulfurique doit servir à la fabrication de produits alimentaires ou pharmaceutiques : sucre d'amidon, fermentation des mélasses, préparation de la levure, acide tartrique, phosphorique, etc., fabrication de matières colorantes organiques destinées à la coloration de bonbons ou de sirops, etc.

On se trouve donc amené, dans nombre de cas, à faire subir à l'acide sulfurique une purification spéciale pour le débarrasser de l'arsenic.

On peut dépouiller partiellement les gaz des fours de l'arsenic qu'ils entraînent en les faisant séjourner dans de vastes chambres à dépôt : on peut aussi faire couler à part l'acide des premiers tambours.

Élimination à l'état de chlorure d'arsenic. — Comme la majeure partie de l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, si on fait passer dans l'acide, chauffé vers 150°, de l'acide chlorydrique, on formera du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui distille à 135°, tandis que l'acide sulfurique bout à 327°. On chassera ensuite l'acide chlorydrique par un courant d'air.

On peut aussi déterminer la production d'acide chlorydrique au sein du liquide en y projetant du chlorure de sodium ou mieux encore du chlorure de baryum.

Quand l'arsenic est à l'état d'acide arsénique, il faut commencer par le réduire, pour cela on y ajoute un peu de charbon, ou d'acide oxalique.

Élimination à l'état de sulfure. — On préfère généralement précipiter l'arsenic à l'état de sulfure ; on élimine du même coup, le plomb, le fer, le sélénium, l'antimoine, les acides sulfureux, nitreux et nitriques.

La précipitation doit se faire dans de l'acide à 52° environ, pour éviter la décomposition de l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre.

En France, on emploie d'habitude le *sulfure de baryum* qui a l'avantage de ne pas introduire de composés étrangers dans l'acide.

On précipite aussi l'arsenic, dans quelques usines d'Allemagne par l'*hyposulfite de soude ou de baryte :* ce dernier, bien que plus cher est préférable parce qu'il n'apporte aucun corps soluble dans l'acide. On chauffe l'acide des chambres à 70° ou 80°, et on y ajoute peu à peu le réactif en poudre. Le sulfure d'arsenic vient flotter à la surface où il se réunit en flocons en entraînant le sulfate de baryte. On n'a qu'à soutirer l'acide. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$AszO^3 + 3(BaO, S^2O^2) = Azs.S^3 + 3(BaO, SO^3).$$

On peut aussi employer le *sulfure de fer* quand la présence du fer n'est pas nuisible.

On préfère, presque partout en Allemagne, employer l'*hydrogène sulfuré* gazeux, préparé au moyen du sulfure de fer.

On opère soit à chaud, en ramenant l'acide à marquer 45°, soit à froid en agissant sur l'acide des chambres.

A l'usine d'Oker, dans le Hartz, où l'on emploie depuis longtemps ce mode de

purification, l'acide à traiter contient de 11 à 14 millièmes d'acide arsénieux et 2 à 5 de sulfate de plomb, avec des traces d'antimoine, de cuivre, de fer, de chaux et de potasse (Schnedermann).

On fait arriver l'acide à 45° B, chauffé à 75°, dans une chaudière en plomb, de $2^m,50$ de longueur, $1^m,10$ de largeur, $0^m,5$ de hauteur, munie à $0^m,05$ de la paroi d'un double fond en plomb percé de trous, et dont les bords sont légère-

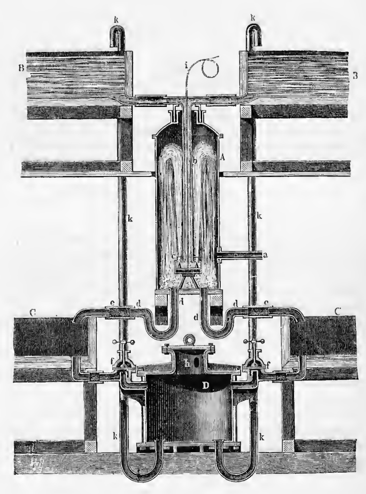


Fig. 60

ment recourbés vers le bas, de façon à former une sorte de cadre reposant sur le fond de la chaudière, les dimensions de cette feuille de plomb sont $1^m,10$ sur $1^m,50$. Dans le faux fond arrive un tuyau de plomb qui amène l'acide sulfhydrique qui passe par les trous ménagés dans la feuille de plomb et arrive ainsi divisé dans l'acide. La chaudière est munie d'un couvercle à joint hydraulique; un tuyau

part de ce couvercle et conduit l'hydrogène sulfuré en excès au dehors où on l'allume.

On traite à la fois 2000 kil. d'acide, l'opération dure 6 heures; on reconnaît qu'elle est terminée lorsque l'acide prend un aspect laiteux. D'après M. Schnedermann il ne reste alors que 5 cents millièmes d'acide arsénieux. On laisse l'acide se clarifier et on le siphonne pour l'envoyer aux chaudières de concentration. Le fond est filtré sur de l'amiante, retenue entre deux plaques de plomb perforées, et joint au liquide decanté.

Dans les usines de *Freyberg*, on économise l'hydrogène sulfuré, grâce à la dispo-

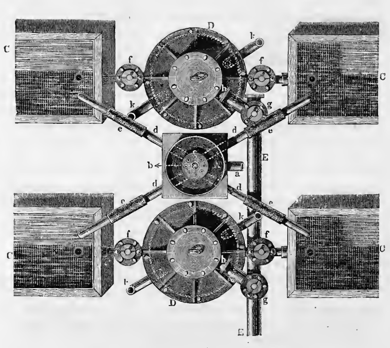


Fig. 61.

sition des appareils, et on n'a pas besoin d'étendre l'acide, sans doute parce qu'on opère à froid.

Les figures 60-61 représentent en coupe et en plan la disposition des appareils. La *tour de chute* A a 2,35 de haut sur $0^{m},75$ de diamètre. L'hydrogène sulfuré y arrive par le tuyau de plomb *a*. L'acide sulfurique, emmagasiné tel qu'il sort des chambres dans les bassins en plomb B, descend par le tuyau *b* dans la caisse *c* d'où il jaillit par 8 trous en jets minces dans l'intérieur de la tour. Il se divise ainsi en gouttelettes ce qui favorise l'action du réactif, en développant une très grande surface. On peut supprimer l'écoulement en manœuvrant par la tige *i* une plaque portant de petits cônes qui viennent fermer les orifices. L'acide vient ensuite par les tuyaux *d* dans les cuves C où il se clarifie; on ferme les tuyaux *d* en pinçant les tubes en caoutchouc *e*.

Si l'acide est suffisamment purifié, on l'envoie des cuves C aux chaudières de concentration, sinon il est dirigé, par les valves en caoutchouc *f*, dans les appareils à pression D, d'où on le fait remonter pour le soumettre à un nouveau traitement, dans les réservoirs B par les tuyaux K munis de soupapes *g*. Les appareils de pression D sont en fonte doublée de plomb; l'air comprimé y arrive par la conduite E et la tubulure *h*. Les soupapes et leurs sièges sont en alliage de plomb et d'antimoine.

Il faut d'habitude trois traitements pour purifier l'acide à tel point qu'il ne soit plus noirci par l'hydrogène sulfuré.

Lorsque le sulfure d'arsenic s'est déposé, on décante le liquide clair, au moyen d'un siphon en plomb, et on l'envoie aux chaudières à concentration. Quant au précipité lavé, on l'envoie aux usines où l'on prépare l'arsenic.

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres, présente un degré de concentration suffisant pour un certain nombre d'usages industriels. Il n'est guère employé que pour la fabrication des engrais artificiels et du sulfate de soude; quoique dans ce dernier cas, on préfère souvent décomposer le sel par de l'acide à 60° B, surtout quand on fait l'opération dans des cuvettes.

Quand il s'agit de transporter l'acide, on trouve souvent intérêt à le concentrer, de façon à ne pas être grevé de frais de transport et d'emballage trop considérables.

Le seul mode de concentration employé jusqu'ici consiste dans l'élimination d'une partie de l'eau sous l'action de la chaleur.

Action de la chaleur sur l'acide sulfurique étendu. — Lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique étendu, il ne se dégage d'abord guère que de la vapeur d'eau : d'après Schlœsing, à 124° il ne distille que de l'eau. Le point d'ébullition s'élève peu à peu à 200°, point qui correspond à 60° B, à partir de 215° (62° B), il s'élève rapidement et finit par se fixer à 338° (Marignac) : à ce point il contient encore, d'après Marignac, 1,5 pour 100 d'eau, et, d'après Roscoë, 1,2 à 1,6 pour 100, en plus que ce qui correspond au monohydrate. On ne peut aller plus loin par une concentration sous l'action de la chaleur. Si l'on veut avoir de l'acide monohydraté, il faut faire congeler l'acide à des températures de plus en plus basses, et on finit par obtenir des cristaux dont la composition correspond exactement à la formule SO^3,HO. Un tel acide chauffé, dégage vers 40° des fumées d'anhydride, il bout vers 290°, en perdant de l'acide anhydre et sa température s'élève jusqu'à 338° (Marignac). A ce moment il a la même composition que l'acide obtenu par concentration directe. On ne peut donc, par l'action seule de la chaleur, obtenir un liquide contenant plus de 98-99 pour 100 d'acide monohydraté. Il est bien rare que dans la pratique on ait intérêt à atteindre ce point.

Le tableau suivant, dressé d'après les données de M. Lunge, donne la corrélation entre la composition de l'acide hydraté et son point d'ébullition sous la pression ordinaire.

SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition
5	101° C	45	118° C	70	169° C	86	238,5
10	102	50	124	72	174,5	88	250
15	103,5	53	128,5	74	181,	90	262,5
20	105	56	133	76	188	91	268,5
25	106,5	60	141,5	78	198	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	217	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295,5

Jusqu'à 60 ou 62° B, la vapeur d'eau dégagée par le liquide chauffé n'entraîne que des traces d'acide, mais au-dessus de 63°, il commence à se former des vapeurs acides très incommodes. Aussi ne peut-on plus opérer dans des vases ouverts. On recourt dès lors à la condensation pour ne pas perdre l'acide entraîné en proportion très notable. On a essayé d'envoyer dans les chambres la vapeur dégagée pendant la concentration. On y arrive bien avec la tour de Glover, mais les autres appareils se prêtent mal à cet usage, parce que la première chambre refoule toujours un peu et qu'on se trouve dès lors dans de mauvaises conditions pour entraîner la vapeur : d'ailleurs, on serait exposé à de fausses rentrées d'air très nuisibles pour la marche des chambres.

De la nature des vases employés à la concentration. — Le plomb qui, ainsi que nous l'avons vu, est la matière la plus convenable pour la fabrication de l'acide sulfurique, ne présente plus les mêmes avantages pour la concentration. A la température de l'ébullition, l'acide sulfurique commence à attaquer très énergiquement le plomb dès qu'il marque plus de 63° : l'acide à 65°,5 en dissout des quantités notables dès 200°, et d'ailleurs le plomb fond à une température un peu inférieure à celle du point d'ébullition de l'acide concentré.

Au début de la fabrication de l'acide sulfurique, on ne disposait pour la distillation finale que de cornues en verre, de dimensions assez faibles et mal fabriquées, dont l'emploi entraînait nombre d'inconvénients : fractionnement du travail, ruptures fréquentes, pertes d'acide, brûlures graves, etc.

Aussi, lorsque Wollaston eut montré qu'on pouvait former des lames de platine en comprimant la mousse de ce métal chauffé au blanc, les fabricants ne tardèrent pas à se procurer des vases distillatoires en platine, malgré leur prix très élevé, persuadés d'ailleurs qu'ils auraient entre les mains un outil inusable. On construisit donc des cornues du poids de 30 à 50 kilogr., contenant 200 à 300 litres d'acide. Ces appareils pouvaient fournir 2 000 à 3 000 kilogr. d'acide à 66° par jour, de sorte qu'un seul vase suffisait pour une usine déjà importante. C'était donc un grand progrès, bien que le métal ainsi travaillé ne fût pas sans inconvénients, car il était souvent poreux et laissait fuir l'acide chaud ; de plus, pour réunir les lames, on ne savait souder qu'à l'or, c'est-à-dire avec le métal le plus coûteux [1]. Ces inconvénients

1. La soudure à l'or s'emploie encore aujourd'hui pour les petites réparations à faire sur place. On emploie le borax comme isolant et fondant. La flamme du chalumeau à hydrogène ne doit pas être arsénicale, aussi faut-il laver le gaz dans une dissolution de sulfate de cuivre.

furent supprimés quand M. H. Deville eut montré à fondre le platine dans un creuset de chaux, au moyen de l'oxygène et du gaz d'éclairage, et à souder les lames au platine fondu. On arriva, dès lors, à construire des cornues complètement étanches, plus légères, plus durables et d'un prix beaucoup moins élevé.

Mais par suite de l'augmentation toujours croissante de la consommation d'acide concentré, les usines se trouvent grevées néanmoins d'un capital d'installation très considérable, et, de plus, on a reconnu que les vases de platine sont loin d'avoir une durée illimitée. M. Scheurer-Kestner a montré, en effet, que le platine est assez rapidement attaqué par l'acide sulfurique concentré et chaud. D'après ce savant fabricant, l'acide sulfurique concentré de façon à contenir 94 pour 100 d'acide monohydraté dissout environ 1 gramme de platine par tonne recueilli, 6 à 7 grammes lorsqu'on concentre jusqu'à 98 pour 100, 9 grammes lorsqu'on concentre jusqu'à 99,5 pour 100. Mais la perte devient beaucoup plus considérable lorsqu'on n'a pas au préalable détruit les composés nitreux (2 gr. 859 par tonne d'acide à 94 pour 100). Il ne semble pas que la présence d'acide chlorydrique, provenant du nitrate de soude, ait d'influence sensible. Le platine iridié résiste mieux que le platine pur à l'acide sulfurique[1]; ainsi 2 capsules, l'une en platine pur, l'autre en platine iridié à 30 pour 100[2], introduites par M. Scheurer-Kestner dans un appareil de concentration, avaient perdu, au bout de deux mois, la première 19,66 pour 100 de son poids, la seconde 8,88 pour 100. Mais le métal iridié à haut titre est trop cassant, et l'on a renoncé à son emploi.

Une autre cause d'usure réside dans la présence du fer dans l'acide sulfurique; il se produit pendant la concentration des croûtes cristallines de sulfate basique de sesquioxyde de fer, qui, isolant le métal du liquide, le laissent surchauffer au rouge, ce qui le rend cassant; puis, la croûte se rompant à un moment donné, l'acide rencontre le platine rouge, bout avec des soubresauts violents qui occasionnent des déchirures. Il faut donc avoir grand soin d'empêcher ces croûtes d'acquérir une épaisseur plus forte qu'une feuille de papier. Pour cela, il suffit de vider l'appareil et d'y faire chauffer doucement de l'acide faible qui dissout les croûtes. Le sulfate de fer peut aussi former des grains sableux qui usent mécaniquement le métal.

Enfin, le contact du charbon rouge ou des dépôts de suie portés au rouge détermine une carburation du platine qui devient cassant. Un charbon pyriteux est également dangereux à employer si la flamme n'est pas oxydante.

En présence de ces inconvénients, les fabricants ont cherché à s'affranchir des dépenses d'installation des appareils en platine en recourant de nouveau aux appareils en verre, que l'on fabrique mieux maintenant, et qui présentent d'assez grandes garanties de durée, quand on ne concentre pas à plus de 92 ou 93 pour 100 d'acide monohydraté.

La concurrence des appareils en verre devint telle que les fabricants de platine durent chercher à fournir aux usines des vases qui, à production égale, coûtassent beaucoup moins cher, et résistassent mieux à l'action des acides. On arriva à une première réduction de prix en évacuant à l'extérieur le liquide condensé sur les parois, au lieu de le laisser retomber dans la masse, ce qui augmenta de suite le

1. Un tel alliage résiste même à l'eau régale, quand après les premiers contacts avec ce liquide, il est martelé à plusieurs reprises, il s'est formé à la surface un alliage très riche en iridium complètement inattaquable.

rendement, puis en donnant une forme très aplatie à la cuvette de l'alambic, ce qui permit, en diminuant la charge d'acide, de supprimer ses supports, et de ne chauffer que cette partie qui utilise mieux la chaleur : dès lors on put diminuer beaucoup l'épaisseur des parois.

Enfin, on réduisit encore la dépense en remplaçant le chapiteau en platine par des pièces de plomb convenablement refroidies, et ne conservant que le fond en platine.

Actuellement, presque toutes les usines du continent ont renoncé aux vases en verre pour la fabrication de l'acide à 66° : en Angleterre, on n'en trouve guère plus que dans le Lancashire.

La concentration de l'acide est toujours divisée en deux phases :

1° Concentration à 60 ou 62° B dans des appareils en plomb ;

2° Concentration finale dans le verre ou le platine.

Nous savons déjà que la tour Glover fournit aisément l'acide à 62° B, mais il est généralement trop chargé d'impuretés pour pouvoir être concentré dans le platine.

CONCENTRATION DANS LE PLOMB.

Concentration avec feu inférieur. — Dans le système de concentration avec feu inférieur, on emploie généralement plusieurs chaudières, parce que celles qui contiennent l'acide le plus concentré, et qui sont d'habitude les plus voisines du foyer, sont plus vite attaquées que les autres : cette disposition permet de réparer une chaudière sans interrompre le travail de toute la batterie.

Quelquefois on dispose la chaudière en gradins à 5 ou 6 centimètres l'une au-

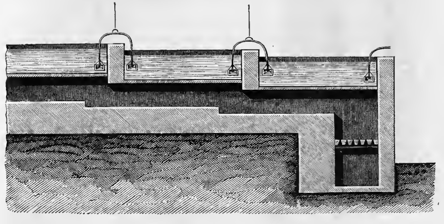


Fig. 62.

dessus de l'autre (fig. 62); d'autres fois on trouve plus commode de les placer de niveau et de les faire communiquer par trop-plein.

Les chaudières sont au nombre de 4 ou 5; elles ont généralement 1 mètre de largeur sur 2 mètres de longueur et 30 centimètres de profondeur; elles sont formées d'une lame de plomb épais à bords relevés et à coins repliés et non soudés. On peut

prendre pour la première du plomb de 7 millimètres d'épaisseur, pour la dernière du plomb de 10 millimètres.

Souvent on fait communiquer les chaudières par l'intermédiaire de siphons continus ; mais la circulation étant lente, ceux-ci peuvent être obstrués par la circulation de gaz dans le coude; aussi vaut-il mieux munir les chaudières de trop-plein, devant lesquels on dispose une lame de plomb émergeant en dessus du niveau de l'acide, mais s'arrêtant à

Fig. 63.

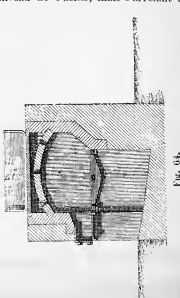


Fig. 64.

quelques centimètres du fond, de façon à faire arriver l'acide concentré du fond d'une chaudière dans la suivante.

Les chaudières reposent sur des dalles de fonte établies de niveau, qui forment le ciel du carneau. Ces dalles ont de 2 à 5 centimètres d'épaisseur. La partie voisine du foyer est protégée contre un rayonnement trop vif par une voie blette percée de créneaux, qui empêche la dalle de fonte d'être brûlée (fig. 63 et 64).

Quatre chaudières des dimensions indiquées ci-dessus, suffisent pour utiliser la chaleur d'un foyer brûlant 500 kilogrammes de houille par 24 heures ; elles peuvent

évaporer, de 55 à 60°, une quantité d'acide correspondant à 5000 kilogrammes d'acide monohydraté. L'acide arrive à 54°B. dans la première, 56 dans la seconde, 58 dans la troisième, 60 dans la quatrième. Il faut donc compter sur une production de 375 kilogrammes d'acide à 60° par mètre carré et par vingt-quatre heures avec une consommation de 13 à 14 kilogrammes de houille par 100 kilogrammes d'acide.

Quand on concentre l'acide à 66° dans un vase de platine, on peut utiliser, sous les chaudières en plomb, la chaleur perdue du foyer de l'alambic, ce qui abaisse la dépense de charbon à 12 kilogrammes environ.

Concentration par la chaleur perdue des fours. — On peut aussi utiliser la chaleur perdue des fours pour la concentration de l'acide; en plaçant les chaudières sur le four même, ce qui contribue à refroidir les gaz avant de les envoyer à la première chambre; mais ce procédé n'est pas sans danger, car si une des chaudières crève, il en résulte une irruption de l'acide dans les fours, et de graves dégâts. La chaleur est suffisante, avec des pyrites riches, pour concentrer facilement tout l'acide produit par les chambres.

Concentration par la vapeur. — On concentre également l'acide à 60° dans de grandes trémies garnies de plomb (fig. 65), ayant environ 2 mètres de côté, 0m,60

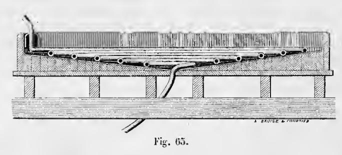


Fig. 65.

de profondeur au milieu, et 0m,30 aux bords, chauffées par un long serpentin de 45 mètres en plomb, épais de 7 millimètres, que traverse un courant de vapeur à trois atmosphères. Un appareil de ces dimensions concentre, par vingt-quatre heures, 5000 kilogrammes d'acide à 60°B. avec de l'acide à 50°.

La vapeur entre par la partie supérieure du serpentin, et retourne à la chaudière. Le tuyau n'est fortement attaqué qu'à son entrée dans l'acide; là, les poussières accumulées sur le plomb fixent par capillarité un peu d'acide qui se concentre au delà de 60°. On évite cet inconvénient en protégeant le tuyau par un petit godet de plomb soudé.

Le plomb de la chaudière n'étant pas exposé à des surchauffes, peut avoir 3 à 5 millimètres.

Ce procédé fournit de l'acide plus pur que les autres, mais il ne doit pas être plus économique.

CONCENTRATION FINALE.

Quand on a à concentrer l'acide au delà de 62°B. on pousse généralement jusqu'à 66°. Autrefois on ne livrait comme acide très concentré que de l'acide à 65°,5, appelé 66° *ordinaires*, qui ne contient encore que 93 à 94 pour 100 d'acide monohydraté; mais actuellement certaines industries réclament de l'acide plus concentré: on fabrique donc l'acide dit 66° *couvert* ou *plein*, renfermant 97 à 98 pour 100 d'acide monohydraté; enfin l'acide dit *pur* ou improprement acide 67°, en renfermant 98,55 à 98,75 pour 100. Pour distinguer ces trois qualités d'acide, il faut des aréomètres très sensibles, dont les indications doivent subir les corrections de température; pour avoir des renseignements exacts, il vaut mieux recourir à des analyses volumétriques.

Concentration dans le verre. — Nous avons vu ci-dessus qu'on emploie actuellement encore, dans certaines usines, des appareils en verre pour la production de l'acide dit 66° ordinaire.

Autrefois on ne disposait, pour cet usage, que de cornues en verre contenant au maximum 80 litres, que l'on alignait sur deux rangs, au nombre de 10 à 20, dans un four de galères chauffé par un seul foyer. Les cornues étaient recouvertes d'un lut formé de crottin de cheval et d'argile bien dépourvue de calcaire. Il arrivait souvent que les cornues les plus voisines du feu se brisaient sous l'action d'une trop forte chaleur. L'atelier se trouvait rempli d'épaisses fumées qui mettaient les ouvriers en fuite, et, la batterie n'étant plus surveillée, il en résultait parfois que toutes les cornues se brisaient l'une après l'autre.

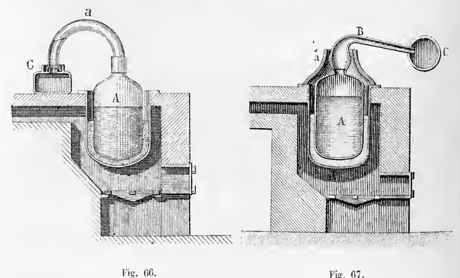


Fig. 66. Fig. 67.

Actuellement, on emploie des vases]d'une forme cylindrique pouvant contenir

environ 135 litres : ils ont un diamètre de $0^m,35$ sur $0^m,85$ de haut. Chaque vase fournit par opération environ 87 litres, ou 160 à 165 kilogrammes d'acide concentré.

Le vase A (fig. 66), muni d'une tubulure verticale parfaitement dressée sur laquelle s'applique un tube en V en verre dressé et maintenu par un petit manchon de plomb; ce tube conduit les liquides distillés dans un petit canal en plomb *c*, auquel il est réuni par un joint hydraulique.

Une autre disposition très commode consiste à employer une bouteille en verre A (fig. 67) dont la tubulure reçoit une allonge en verre B ayant la forme d'une cornue dont on aurait coupé le fond. Le col de l'allonge s'engage dans un tuyau C qui reçoit les petites eaux, et est en communication avec une cheminée d'appel, ce qui rend inutile de luter le joint de l'allonge avec la bouteille.

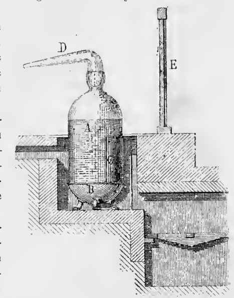


Fig. 68.

La bouteille repose dans un chaudron en fonte rempli de sable bien sec jusqu'en dessous du niveau où arrive l'acide concentré. Souvent la partie extérieure de la bouteille est protégée par une enveloppe de terre cuite en deux pièces.

Un autre modèle, d'une construction plus hardie (fig. 68), permet d'utiliser mieux la chaleur du foyer en supprimant toute enveloppe. La cornue est soufflée en verre mince aussi régulier que possible; elle repose sur un bain de sable B en fonte, et est protégée contre le rayonnement direct du foyer par un écran C, mais est entourée par les gaz de la combustion ; on emploie la même allonge D que dans le type décrit ci-dessus. La hauteur du carneau est déterminée par la condition que le niveau de l'acide ne descende pas en dedans du four. Un écran E en bois protège la partie extérieure contre les courants d'air. On donne à ces cornues 1 mètre de haut sur $0^m,56$ de diamètre. Chaque opération dure douze heures, et on laisse l'acide refroidir douze heures.

Pour éviter les soubresauts pendant l'ébullition, on met dans les cornues quelques petits fragments anguleux de porcelaine ou de platine.

On ne chauffe jamais plusieurs bouteilles avec un seul foyer, on les dispose en séries les unes à côté des autres dans un bâtiment bien clos, et muni de doubles portes et de doubles fenêtres pour éviter les variations brusques de température qui sont la principale cause des ruptures.

On s'assure de l'avancement de l'opération en prenant le degré des petites eaux distillées. Toutefois presque toujours les ouvriers se contentent d'arrêter lorsqu'un morceau de bois trempé dans l'acide distillé noircit. On remarque que lorsque l'acide arrive à 66°, il se décolore, les matières organiques étant brûlées; on se

sert quelquefois de cet indice pour arrêter l'opération. On laisse alors refroidir le fourneau douze heures, puis on vide la cornue dans des touries ou de grands réservoirs en plomb, au moyen d'un siphon en platine ou en plomb mince amorcé avec de l'acide froid. Il faut avoir soin de ne jamais vider complètement les cornues. L'acide à 60° arrive chaud d'un réservoir plus élevé au moyen d'un long tuyau en plomb mince formant siphon renversé qu'on abaisse pour produire l'écoulement et qu'on relève quand on a introduit le volume convenable.

Pour soutirer sans perte l'acide dans les touries, il est commode d'employer le petit dispositif représenté figure 69, qui permet de connaître le niveau de l'acide dans la tourie. Une petite boîte en plomb A, à moitié remplie d'acide concentré, est munie d'un tube en plomb *b* traversant la paroi inférieure et montant jusqu'au haut, et d'un tube en verre *c* fixé dans un bon bouchon à une tubulure *a*, qui plonge dans l'acide. Si l'on enfonce le tuyau *b* dans la tourie, en faisant reposer la boîte A dans le goulot, l'air comprimé dans le tuyau *b* transmet sa pression sur l'acide de l'indicateur, et en soulève une colonne *h* précisément égale à la hauteur dont le bout du tuyau *b* est immergé dans le contenu de la tourie. Un index *d* sur le tube de verre marque la hauteur convenable pour que la tourie soit remplie au niveau voulu.

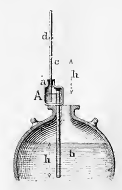


Fig. 69.

La distillation se faisant dans les cornues en verre d'une façon intermittente, et la chaleur étant assez mal utilisée dans ces fourneaux, la dépense de combustible est plus élevée qu'avec les vases de platine.

Concentration dans le platine. — Les alambics en platine pour la concentration sont formés essentiellement d'une chaudière A (fig. 70), de son chapiteau B, d'un tuyau d'écoulement C pour les vapeurs dégagées, d'un dispositif pour l'introduction de l'acide, et d'un autre pour son évacuation.

Le dispositif d'alimentation consiste en un siphon en plomb *c* constamment amorcé, dont une branche part du fond de la dernière chaudière de concentration, tandis que l'autre plonge dans un vase *d* en plomb à trop-plein, qui est suspendu à une chaîne *e* permettant de faire varier son niveau. En abaissant convenablement le vase *d*, on détermine l'écoulement de l'acide qui est amené à l'entonnoir *a* formant fermeture hydraulique (voir fig. 72) pour entrer ensuite dans l'alambic. Quand on veut arrêter l'écoulement, il suffit de relever le vase *d*, qui joue ainsi le rôle d'un robinet.

L'extraction de l'acide s'opère par le siphon D, reproduit à plus grande échelle dans la figure 71 ; ce siphon peut être fixé à frottement dans une douille rapportée sur l'alambic, ou passer à frottement doux dans une tubulure descendant à quelques centimètres en dessous du niveau du liquide. Il est formé d'un tube en plusieurs pièces en platine de 1c,5 de diamètre intérieur. La branche la plus courte, qui plonge dans l'alambic, à 1 centimètre du fond, est fermée en bas, et percée de trous latéraux, de façon que les bulles de vapeur ne puissent désamorcer le siphon. La branche la plus longue, divisée d'habitude en deux ou quatre tubes se réunissant

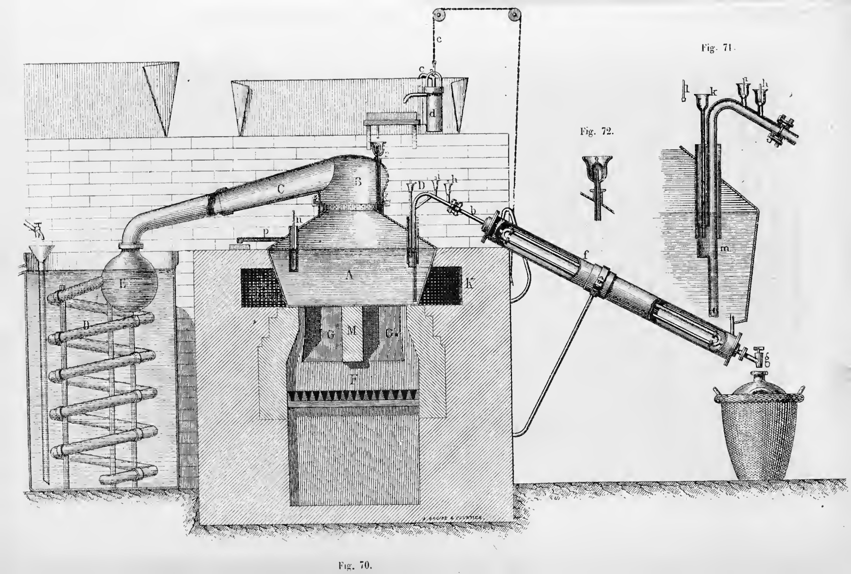


Fig. 72.

Fig. 71.

Fig. 70.

à la sortie, passe dans un réfrigérant *f*, ou un cuvier plein d'eau renouvelé, et se termine par un robinet *g* en or ou en platine qui doit se trouver à 9m,50 au moins en dessous du fond de la chaudière pour que l'écoulement soit suffisamment rapide.

Il est essentiel que l'eau circule dans le réfrigérant en sens contraire du mouvement de l'acide; sans cela le platine, passant brusquement du chaud au froid, est exposé à se rompre.

Le siphon est composé de plusieurs pièces serrées par des brides mobiles, de façon qu'on puisse facilement le démonter pour enlever les croûtes de sulfate de fer qui s'y forment et tendent à l'obstruer. Pour amorcer ce siphon, on ferme le robinet *g* et on ouvre les deux entonnoirs *h*, *i*. On verse de l'acide froid par l'entonnoir *h*, l'air s'échappe par l'autre qui est plus élevé; quand la grande branche est pleine d'acide, on bouche les entonnoirs par deux petits cônes en platine *i*, *h*. Lorsqu'on ouvre le robinet, le contenu de la grande branche, en s'écoulant, détermine une aspiration qui fait monter l'acide de l'alambic dans la petite branche, puis dans la seconde au-dessous du niveau dans la chaudière; dès lors le siphon peut fonctionner.

Les vapeurs d'eau chargées d'acide s'échappent par la cucurbite C, traversent un serpentin réfrigérant D en plomb, où elles se condensent.

La figure 70 représente l'installation d'un alambic de grande dimension, avec les dispositions adoptées par la maison Desmoutis.

Le plus grand diamètre du vase A est 0m,90, son plus petit 0m,80, sa hauteur 0m,50. Toute la partie inférieure, jusqu'à quelques centimètres en dessus du renflement, est d'une seule pièce; le tronc de cône supérieur y est soudé à l'or. Le joint avec le chapiteau est formé de deux collets, serrés par des pinces à vis sur une garniture d'amiante. Le vase porte en haut une deuxième couronne intérieure, formant une gouttière percée d'un grand nombre de petits trous; l'acide à 60° qui arrive par l'entonnoir *a* dans cette gouttière, se divise ainsi et ruisselle le long des parois où il commence à se concentrer.

Le siphon est muni d'un dispositif qui empêche le niveau du liquide de s'abaisser en dessous du niveau convenable. Dans un renflement *m* de la petite branche descend un petit tube *k* ouvert aux deux extrémités et qui laisse rentrer l'air quand son orifice inférieur est plus haut que le niveau de l'acide. Si l'on veut vider l'alambic on bouche ce tube par le petit cône *l*. Un trop-plein *p* empêche le niveau de s'élever au delà d'une limite convenable; enfin on dispose souvent une tubulure où est un flotteur *n* en platine donnant le degré de l'acide.

Le fond d'un vase de cette dimension ne pourrait supporter, sans se déformer, une aussi grande masse d'acide : on le soutient par une murette M, qui divise en deux le foyer, ce qui a l'inconvénient grave de diminuer la surface la plus utile pour la transmission de la chaleur. Les produits de la combustion montent par les deux rampants GG′ dans le carneau I qui fait le tour de l'alambic, et s'échappent par le carneau K qui les conduit sous les deux dernières chaudières en plomb. Le fond des vases de petite dimension est exposé librement au rayonnement du foyer.

La cucurbite C est réunie au serpentin D par un joint au minium. Pour que les gouttes d'acide bouillant qui se forment dans le col de platine ne corrodent pas

rapidement le plomb, on les fait arriver d'abord dans une sphère creuse E qui termine le serpentin et qui est toujours à moitié remplie d'acide.

Quelquefois, pour ralentir les dépôts de sulfate de fer, on suspend dans le vase, par des fils de platine, une capsule de porcelaine où se réunissent les matières en suspension. On arrive ainsi à diminuer le nombre des nettoyages.

Un alambic des dimensions indiquées ci-dessus pèse environ 40 kilogr., avec ses accessoires ; il peut produire 3000 kilogr. d'acide par vingt-quatre heures. Un vase pesant 65 à 65 kil. produit 6000 kil. d'acide par vingt-quatre heures. Il faut compter environ 40 centimes d'entretien et d'amortissement par 100 kilogr. d'acide produit.

Avec l'appareil que nous venons de décrire, on peut faire la concentration de deux façons que nous allons examiner successivement.

Concentration intermittente. Cette méthode n'est guère usitée que pour fournir de l'acide à son maximum de concentration.

Lorsqu'on l'emploie, on remplit le vase aux trois quarts, puis on chauffe graduellement, et l'on continue à distiller jusqu'à ce que les petites eaux marquent le degré convenable (40°-45° pour l'acide à 66° ordinaire, 48°-50° B. pour l'acide à 66° *plein*, 66° pour l'acide dit *pur*).

A ce moment on cesse le feu pendant un moment, on amorce le siphon et on soutire l'acide dans des cruches en grès où il achève de se refroidir, en ayant grand soin de ne pas vider l'alambic au-dessous de la partie protégée par la maçonnerie contre l'action directe du feu, afin de ne pas amener sur le platine très chaud l'acide relativement froid destiné à l'opération suivante : sans cette précaution, une différence brusque de température amènerait un retrait subit dans la paroi et la détériorerait.

Concentration continue. — La méthode continue qui repose sur la différence de densité entre l'acide concentré et l'acide à 60°, est plus rapide et demande moins de combustible, mais par contre on ne peut obtenir que de l'acide à 65°,5 ou 65°,75 au maximum.

On met l'appareil en route comme dans le cas précédent, puis, lorsque la concentration est achevée, on soutire l'acide en même temps qu'on en introduit de neuf d'une façon continue. On doit régler les deux écoulements l'un sur l'autre, de façon à obtenir un degré constant. L'acide concentré occupe constamment le fond de la chaudière, tandis que l'acide neuf s'étale d'abord à la surface, à cause de sa plus faible densité, et s'y concentre.

L'appareil étant bien réglé, les petites eaux marquent un degré constant, généralement 43° à 45° B. Si leur degré baisse, celui de l'acide sortant du siphon baisse aussi très rapidement; il faut alors ou forcer le feu, ou diminuer la vitesse de circulation de l'acide.

Avec la méthode continue, la quantité d'acide concentré obtenue en un temps donné est supérieure d'au moins un cinquième à celle que fournit la méthode intermittente. Celle-ci n'est donc employée que pour la fabrication d'acide extra-concentré. Comme nous savons d'ailleurs que celle-ci exige plus de combustible et entraîne une usure considérable de platine on conçoit que le prix de vente

de produits très concentrés soit beaucoup plus élevé que celui de l'acide ordinaire.

A la sortie du siphon en platine, on fait souvent circuler l'acide dans une batterie de cruches en grès plongées dans de l'eau et réunies par des siphons en verre (fig. 73)

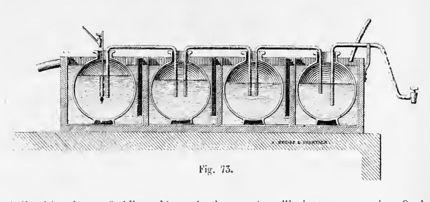


Fig. 73.

où il achève de se refroidir et dépose les impuretés qu'il tient en suspension. Quelquefois il est simplement refroidi dans un serpentin en plomb, mais alors il est moins pur.

L'acide est ensuite versé dans des touries en grès ou en verre contenant environ 110 kilogrammes, fermées par des bouchons de terre cuite qu'on entoure d'argile pâteuse, laquelle est maintenue par une coiffe en toile grossière. Lorsqu'il s'agit d'acide très concentré, on fait la fermeture avec le même bouchon de terre cuite, recouvert de soufre fondu.

Depuis quelques années on emmagasine aussi l'acide concentré dans de grands vases en plomb ou en tôle.

Nouveaux modèles de vases en platine. — Le prix élevé du platine et la concurrence des appareils en verre ont suscité de nombreuses inventions en vue de diminuer le poids du platine dans les appareils distillatoires. Dans ce but on a diminué de plus en plus la hauteur des vases en platine. De la sorte l'acide se trouvant en couche mince bout plus facilement et se concentre rapidement; on évite ainsi les soubresauts violents, ce qui permet de diminuer l'épaisseur des parois; de plus, on peut exposer tout le fond à l'action du feu sans le soutenir par une murette qui diminue la surface de chauffe. On a été amené ainsi, afin d'amincir le plus possible les parois latérales, à ne chauffer que par le fond, dont la surface exposée au rayonnement direct du foyer utilise beaucoup mieux la chaleur que les parois latérales qui sont simplement chauffées par les gaz de la combustion.

On a commencé, dans cet ordre d'idées, par diminuer simplement la hauteur du vase. Naturellement, dans ces appareils de petite capacité, on ne fait la concentration que par circulation continue.

La maison Mathey et Ce de Londres construit depuis 1876 des alambics très plats (fig. 74), de forme ovale ou rectangulaire, de façon à utiliser le mieux possible le rayonnement du foyer. Le fond est ondulé, ce qui le raidit, et facilite l'évaporation en augmentant la surface conductrice en contact avec l'acide (cela ne facilite

pas autrement le passage de la chaleur, puisque la projection de la surface de chauffe

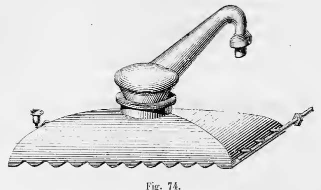


Fig. 74.

reste la même). Le col est redressé, comme dans presque tous les appareils A anglais, et l'écoulement a lieu par une série de tuyaux de trop-plein.

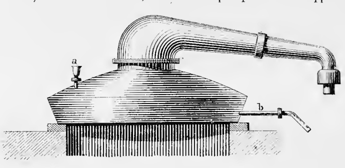


Fig. 75.

La maison Desmoutis, Quennessen et Lebrun construit, de son côté, des alambics très plats à circulation continue (fig. 75 et 76), dans lesquels l'évaporation de l'acide est méthodique. Pour cela le fond est divisé en compartiments par des cloisons concentriques, l'acide pénètre en *a* et circule dans le sens indiqué par les flèches. Parvenu au centre, il sort par le tuyau *b*. L'alambic repose sur un anneau de fonte tourné qui porte sur la maçonnerie du fourneau. Un appareil de $0^{m},80$ pesant 25 kilogrammes produit

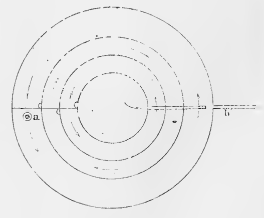


Fig. 76.

facilement 4500 à 4800 kilogrammes d'acide concentré par jour, avec une dépense de 13 à 15 kilogrammes de houille par 100 kilogrammes d'acide produit.

La même maison construit maintenant des alambics ovales, utilisant encore mieux la chaleur du foyer, puisqu'ils en épousent la forme.

Pour un même poids de platine la production d'acide est presque cinq fois plus considérable qu'avec les anciens appareils. Les petites eaux marquent 5 à 6° seulement.

DENSITÉS DES MÉLANGES D'ACIDE SULFURIQUE ET D'EAU.

Il est souvent utile de connaître les proportions relatives d'acide et d'eau contenues dans un mélange. L'emploi de l'aréomètre fournit à ce sujet des indications utiles.

Correspondance de divers aréomètres. — L'aréomètre le plus employé est le pèse-sels de Baumé, dont la graduation est empirique. On trouvera dans tous les traités de physique le procédé employé pour le graduer. Il marque 66 degrés dans l'acide sulfurique concentré par une ébullition prolongée pur dont la densité à 15° C est 1,8427. Gay-Lussac a rédigé une table de correspondance des degrés de l'aréomètre avec les densités de 5 en 5 degrés; M. Collardeau a interpolé les valeurs intermédiaires contenues dans le tableau suivant au moyen de la formule

$$s = \frac{144.3}{144.3\text{-}n} \text{ (}^1\text{)}.$$

Il peut être utile de donner la correspondance de quelques autres aréomètres avec l'aréomètre Baumé et la densité et de faire connaître leur formule :

(*a*) L'aréomètre centigrade de Gay-Lussac . . . . $d = \frac{100}{100 + n}$

+ pour les liquides plus légers que l'eau, — pour les liquides plus lourds.

(*b*) L'aréomètre de Brix adopté par le gouvernement prussien. . $d = \frac{400}{400 - n}$

(*c*) L'aréomètre de Twaddle usité en Angleterre. . . . . $d = \frac{n + 200}{200}$

(*d*) L'aréomètre officiel hollandais. . . . . $d = \frac{144}{144\text{-}n}$

1. Si l'on appelle a le module de l'instrument, c'est-à-dire le volume d'eau déplacé par lui, le volume de 1 degré étant pris comme unité, le volume déplacé d'un liquide de densité d sera $\frac{a}{d}$. il y aura n degrés entre les 2 points d'affleurement; donc $n = a - \frac{a}{d}$ $a = \frac{n \quad d}{d - 1}$ $d = \frac{a}{a - n}$.

Dans le cas actuel, l'aréomètre marquant 66° dans un liquide de densité 1,8427 il en résulte $a = 144{,}3$, d'où $d = \frac{144.3}{144{,}3 - n}$

CORRESPONDANCE DES DENSITÉS AVEC LES DEGRÉS DES ARÉOMÈTRES LES PLUS USITÉS

Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.					Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.				
	Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle.	Aréom. Baumé. d'après Gerlach à 17°,5	Aréom. Baumé. d'après Gay-Lussac à 15°.		Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle	Aréom. Baumé. d'après Gerlach à 17°,5	Aréom. Baumé. d'après Gay-Lussac à 15°.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1.0000	1,0000	44	1,7857	1,1236	1.220	1,4281	1,4386
1	1,0101	1,0025	1,0050	1,0068	1,0069	45	1,8182	1,1268	1,225	1,4421	1,4531
2	1,0204	1,0050	1,010	1,0138	1,0140	46	1,8519	1,1299	1,230	1,4564	1,4678
3	1;0309	1,0076	1.015	1,0208	1,0212	47	1,8868	1,1331	1,235	1,4710	1,4828
4	1,0417	1,0101	1,020	1,0280	1,0285	48	1,9231	1,1364	1,240	1,4860	1,4984
5	1,0526	1,0127	1,025	1,0353	1,0358	49	1,9608	1,1396	1,245	1,5012	1,5141
6	1.0638	1,0152	1,030	1,0426	1,0434	50	1,2000	1,1429	1,250	1,5167	1,5301
7	1,0753	1,0178	1,035	1,0501	1,0509	51	»	1,1451	1,255	1,5325	1,5466
8	1,0870	1,0204	1,040	1,0576	1,0587	52	»	1,1494	1,260	1,5487	1,5633
9	1,0989	1,0230	1,045	1,0653	1,0665	53	»	1,1527	1,265	1,5652	1,5804
10	1,1111	1,0256	1,050	1,0731	1,0744	54	»	1,1561	1,270	1,5820	1,5978
11	1,1236	1,0283	1,055	1,0810	1,0825	55	»	1,1594	1,275	1,5993	1,6158
12	1,1364	1,0309	1,060	1,0890	1,0907	56	»	1,1628	1.280	1,6169	1,6342
13	1,1494	1,0336	1,065	1,0972	1,0990	57	»	1,1662	1,285	1,6349	1,6529
14	1,1628	1,0363	1,070	1,1054	1,1074	58	»	1,1696	1,290	1,6533	1,6720
15	1,1765	1,0390	1,075	1,1138	1.1160	59	»	1,1730	1,295	1,6721	1,6916
16	1,1905	1,0417	1,080	1,1224	1,1247	60	»	1,1765	1,300	1,6914	1,7116
17	1,2048	1,0444	1,085	1,1310	1,1335	61	»	1,1799	1,305	1,7111	1,7322
18	1,2195	1;0471	1,090	1,1398	1,1425	62	»	1,1834	1,310	1,7313	1,7532
19	1,2346	1,0499	1.095	1,1487	1,1516	63	»	1,1869	1,315	1,7520	1,7748
20	1,2500	1,0526	1,100	1,1578	1,1608	64	»	1.1905	1,320	1,7731	1,7969
21	1;2658	1,0554	1,105	1,1670	1,1702	65	»	1,1940	1,325	1,7948	1.8195
22	1,2821	1,0582	1,110	1,1763	1,1798	66	»	1,1976	1.330	1,8171	1,8427
23	1,2987	1,0610	1,115	1,1858	1,1896	67	»	1,2012	1,335	1,8398	1,8667
24	1,3158	1,0638	1,120	1,1955	1,1994	68	»	1,2048	1,340	1,8632	1,8712
25	1,3333	1,0667	1,125	1,2053	1,2095	69	»	1,2085	1,345	1,8871	1,9165
26	1,3514	1,0695	1,130	1,2153	1,2198	70	»	1,2121	1,350	1,9117	1,9421
27	1,3699	1,0724	1,135	1,2254	1,2301	71	»	1,2158	1,355	1,9370	1,9686
28	1,3889	1,0753	1,140	1,2357	1,2407	72	»	1,2195	1,360	1,9629	1,9958
29	1,4085	1,0782	1,145	1,2462	1,2515	73	»	1,2232	1,365	1,9825	2,0258
30	1,4286	1,0811	1,150	1,2569	1,2624	74	»	1,2270	1.370	2,0167	»
31	1,4493	1,0840	1,155	1,2677	1,2736	75	»	1,2308	1,375	»	»
32	1,4706	1,0870	1,160	1,2788	1,2849	76	»	1,2346	1,380	»	»
33	1,4925	1,0899	1,165	1,2901	1,2965	77	»	1,2384	1,385	»	»
34	1,5152	1,0929	1,170	1,3015	1,3082	78	»	1,2422	1,390	»	»
35	1,5385	1,0959	1,175	1,3131	1,3202	79	»	1,2461	1,395	»	»
36	1,5625	1,0989	1,180	1,3250	1,3324	80	»	1,2500	1,400	»	»
37	1,5873	1,1019	1,185	1,3370	1,3447	81	»	1,2539	1,405	»	»
38	1,6179	1,1050	1,190	1,3494	1,3574	82	»	1,2579	1,410	»	»
39	1,0393	1,1080	1,195	1,3619	1,3703	83	»	1,2618	1,415	»	»
40	1,6667	1,1111	1,200	1,3746	1,3834	84	»	1,2658	1,420	»	»
41	1,6949	1,1142	1,205	1,3876	1,3968	85	»	1,2698	1,425	»	»
42	1,7241	1,1173	1,210	1.4009	1,4105	86	»	1,2739	1,430	»	»
93	1,7544	1,1204	1,215	1,4143	1,4244	87	»	1,2780	1,435	»	»

Degré de l'aréomètre	Densité correspondante		Degré de l'aréomètre	Densité correspondante		Degré de l'aréomètre	Densité correspondante		Degré de l'aréomètre	Densité correspondante	
	Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.
88	1,2821	1,440	117	1,4134	1,585	146	1,5748	1,750	175	1,7778	1,875
89	1,2862	1,445	118	1,4184	1,590	147	1,5810	1,755	176	1,7857	1,880
90	1,2903	1,450	119	1,4235	1,595	148	1,5875	1,740	177	1,7937	1,885
91	1,2945	1,455	120	1,4286	1,600	149	1,5936	1,745	178	1,8018	1,890
92	1,2987	1,460	121	1,4337	1,605	150	1,6000	1,750	179	1,8100	1,895
93	1,3020	1,465	122	1,4388	1,610	151	1,6064	1,755	180	1,8182	1,900
94	1,3072	1,470	123	1,4440	1,615	152	1,6129	1,760	181	1,8265	1,905
95	1,3115	1,475	124	1,4493	1,620	153	1,6194	1,765	182	1,8349	1,910
96	1,3158	1,480	125	1,4545	1,625	154	1,6260	1,770	183	1,8433	1,915
97	1,3201	1,485	126	1,4599	1,630	155	1,6326	1,775	184	1,8519	1,920
98	1,3245	1,490	127	1,4652	1,635	156	1,6393	1,780	185	1,8605	1,925
99	1,3289	1,495	128	1,4706	1,640	157	1,6461	1,785	186	1,8692	1,930
100	1,3333	1,500	129	1,4760	1,645	158	1,6529	1,790	187	1,8779	1,935
101	1,3378	1,505	130	1,4815	1,650	159	1,6398	1,795	188	1,8868	1,940
102	1,3423	1,510	131	1,4870	1,655	160	1,6667	1,800	189	1,8957	1,945
103	1,3468	1,515	132	1,4925	1,660	161	1,6736	1,805	190	1,9048	1,950
104	1,3514	1,520	133	1,4981	1,665	162	1,6807	1,810	191	1,9139	1,955
105	1,3559	1,525	134	1,5038	1,670	163	1,6878	1,815	192	1,9231	1,960
106	1,3605	1,530	135	1,5094	1,675	164	1,6949	1,820	193	1,9324	1,965
107	1,3652	1,535	136	1,5152	1,680	165	1,7021	1,825	194	1,9417	1,970
108	1,3699	1,540	137	1,5209	1,685	166	1,7094	1,830	195	1,9512	1,975
109	1,3746	1,545	138	1,5267	1,690	167	1,7167	1,835	196	1,9608	1,980
110	1,3793	1,550	139	1,5326	1,695	168	1,7241	1,840	197	1,9704	1,985
111	1,3841	1,555	140	1,5385	1,700	169	1,7316	1,845	198	1,9802	1,990
112	1,3889	1,560	141	1,5444	1,705	170	1,7351	1,850	199	1,9900	1,995
113	1,3937	1,565	142	1,5504	1,710	171	1,7467	1,855	200	2,0000	2,000
114	1,3986	1,570	143	1,5564	1,715	172	1,7544	1,860			
115	1,4035	1,575	144	1,5625	1,720	173	1,7621	1,865			
116	1,4085	1,580	145	1,5686	1,725	174	1,7699	1,8[illegible]0			

La densité des liquides variant avec la température, les aréomètres ne fournissent d'indications exactes qu'à la température pour laquelle ils ont été construits. Pour l'aréomètre Baumé, il faut corriger les indications de $\frac{1}{20}$ de degré environ pour chaque variation de 1 degré de température.

Le tableau suivant donne le volume ramené à 15° de 100 litres d'acide sulfurique contenus dans un réservoir en plomb aux températures comprises entre 0° et 120°, et la densité corrigée et ramenée à 15° centigrades.

Température.	Volume ramené à 15° C.	Densité à 15° de l'acide sulfurique, marquant les degrés B ci-dessous								
		50°	52°	54°	56°	58°	60°	62°	64°	66°
0	100.810	1,5178	1,5498	1,5740	1,6211	1,6586	1,6977	1,7391	1,7825	1,8279
15	100,000	1,5301	1,5635	1,5978	1,6342	1,6720	1,7116	1,7532	1,7969	1,8427
30	99,105	1,5454	1,5789	1,6138	1,6505	1,6887	1,7287	1,7707	1,8146	
45	98,418	1,5591	1,5930	1,6280	1,6652	1,7058	1,7441	1,7865	1,8310	
60	97,588	1,5729	1,6070	1,6423	1,6799	1,7187	1,7595	1,8022		
75	96,888	1,5867	1,6211	1,6568	1,6[illegible]46	1,7338	1,7749	1,8280		
90	96,137	1,6005	1,6352	1,6703	1,7093	1,7489	1,7905	1,8380		
105	95,400	1,6142	1,6492	1,6857	1,7244	1,7639	1,8057			
120	94,768	1,6280	1,6673	1,7000	1,7598	1,7790	1,8211			

Le tableau suivant dressé par M. Bineau donne la richesse en acide monohydraté et en acide anhydre des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 0° et à 15° centigrades.

Degrés de l'aréomètre.	Densités.	La température étant 0°		La température étant 15°.	
		Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
5°,0	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10 ,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15 ,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20 ,9	1,161	21,2	17,3	24,4	18,3
25 ,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30 ,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33 ,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35 ,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36 ,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37 ,0	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38 ,0	1,357	44,5	36,3	45,5	37,3
39 ,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40 ,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41 ,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42 ,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43 ,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44 ,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45 ,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46 ,0	1,468	55.7	45,5	56,9	46,4
47 ,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48 ,0	1,498	58,5	47.8	59,6	48,7
49 ,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50 ,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51 ,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52 ,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53 ,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54 ,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55 ,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56 ,0	1,634	70,5	57.5	71,6	58,4
57 ,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58 ,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59 ,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60 ,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61 ,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62 ,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63 ,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64 ,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65 ,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
66 ,0	1,842	91,3	74.5	100,0	81,6
66 ,6	1,857	100,0	81,6	»	»

La table de Bineau montre que, dans le voisinage du maximum de concentration, une variation faible dans la densité correspond à une différence très sensible dans la richesse de l'acide en acide réel. Si l'on joint à cela que les impuretés qui peuvent se trouver dans l'acide, acide sulfureux, acide nitreux, sulfate de plomb, de fer, etc., déterminent de petites variations dans la densité, on voit que les indications des aréomètres donnent des renseignements erronés lorsqu'il s'agit de déterminer la composition d'un acide très concentré. Il est nécessaire de faire un essai acidimétrique pour obtenir des indications exactes.

La table suivante dressée par M. Anthon peut être également utile à consulter. La première colonne *a* indique la quantité d'acide sulfurique à 66° à ajouter à 100 parties d'eau à 15° pour obtenir un acide de la densité indiquée dans la colonne *b*.

TABLE D'ANTHON

a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	1,009	85	1,357	250	1,630	430	1,743
2	1,015	90	1,372	260	1,640	440	1,746
5	1,035	95	1,386	270	1,649	450	1,750
10	1,060	100	1,398	280	1,658	460	1,754
15	1,090	110	1,420	290	1,667	470	1,757
20	1,113	120	1,438	300	1,678	480	1,760
25	1,140	130	1,456	310	1,689	490	1,763
30	1,165	140	1,473	320	1,700	500	1,766
35	1,187	150	1,490	330	1,705	510	1,768
40	1,210	160	1,510	340	1,710	520	1,770
45	1,229	170	1,530	350	1,714	530	1,772
50	1,248	180	1,543	360	1,719	540	1,774
55	1,265	190	1,556	370	1,723	560	1,776
60	1,280	200	1,568	380	1,727	570	1,777
65	1,297	210	1,580	390	1,730	580	1,778
70	1,312	220	1,593	400	1,733	590	1,780
75	1,326	230	1,606	410	1,737	600	1,782
80	1,340	240	1,620	420	1,740		

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Acide concentré du commerce. — La marche à suivre pour purifier l'acide du commerce a été indiquée avec détails page 100 ; elle est facile à répéter dans un laboratoire.

Pour concentrer l'acide sulfurique, les chimistes se servent d'une cornue de verre, chauffée par une grille circulaire (fig. 77) ; on recouvre la cornue d'un dôme en tôle pour empêcher les vapeurs de se refroidir ; de cette façon, l'ébullition se produisant par les couches supérieures, on évite les soubresauts violents qui se produisent toujours quand les bulles partent du fond de la cornue et qui sont dus à ce que l'acide dissout fort peu de gaz surtout à 300°, et en outre à ce qu'il adhère fortement au verre. On régularise encore mieux l'ébullition quand on met dans la cornue quelques lames de platine.

Amené par l'ébullition à son maximum de concentration, l'acide sulfurique est un liquide incolore et inodore, ayant la consistance de l'huile ; de là son nom d'*huile de vitriol*.

Il est très caustique, et ne doit être manié qu'avec précautions. Il marque 66° à l'aréomètre de Baumé.

Gay-Lussac dans son mémoire sur l'alcalimétrie, (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XXXIX, p. 339) dit que l'acide sulfurique distillé, le plus concentré qu'il ait pu obtenir, retient un peu au delà d'une proportion d'eau, mais que l'excès est très petit. Bineau dans son mémoire sur la densité de l'acide sulfurique (même Recueil,

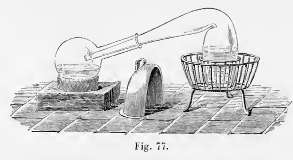


Fig. 77.

(3), t. XXIV, p. 342), remarque aussi qu'il lui a été impossible d'arriver par la concentration à un produit renfermant moins de 1 pour 100 d'eau en sus de la composition assignée par la théorie. Marignac assigne à l'acide concentré du commerce, soumis à une longue ébullition, la formule $SO^3,HO + \frac{1}{12}HO$. L'élimination de l'eau par l'ébullition ne peut dépasser le terme qui correspond à cette formule. (*Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXXIX, p. 189).

Cet acide se solidifie à 0°, mais il peut rester en surfusion à une température notablement inférieure, ce qui explique la divergence des nombres indiqués par les différents auteurs pour ce point de solidification. Pour le déterminer avec certitude, M. Jacquelain recommande de plonger dans un mélange réfrigérant un tube de verre de 1c.,5 de diamètre contenant l'acide le plus concentré possible ; en l'agitant sans cesse, on mélange les couches centrales avec celles qui tendent à s'épaissir sur les parois. Dès que la solidification se manifeste en un point, on retire le tube en continuant d'agiter ; au moment où l'acide se prend en masse, le thermomètre remonte brusquement à zéro et s'y maintient pendant toute la durée de la liquéfaction.

Maintenu en tube scellé, sous une pression moindre que la pression atmosphérique, l'acide sulfurique dont il est question ne se solidifie pas à — 40°, mais il se prend en masse dès que l'on brise la pointe du tube. (*Jacquelain, Ann. de chim. et de phys.* (3), t. XXX, p. 345).

Marignac a fait connaître le moyen d'en séparer l'acide monohydraté. On soumet à la congélation l'acide concentré par l'ébullition ; les cristaux ainsi obtenus sont égouttés, refondus et resolidifiés successivement, jusqu'à ce que leur point de fusion soit + 10c,5. On arrive plus rapidement au résultat en faisant cristalliser à — 6°, le liquide obtenu en ajoutant à l'acide concentré 5 millièmes d'acide anhydre.

Les cristaux ainsi obtenus sont de gros prismes entrecroisés et transparents. Une

fois fondus, ils restent facilement en surfusion jusqu'à zéro ; une parcelle d'un cristal suffit pour déterminer la cristallisation, et la température remonte à 10°,5.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide réellement monohydraté abandonne un peu d'acide anhydre à partir de 30° ; il paraît commencer à bouillir à 290° ; mais alors perd encore un peu d'acide anhydre, de sorte que le point d'ébullition s'élève progressivement ; il se fixe à 338° ; la composition du liquide ainsi obtenu correspond à la formule $SO^3,HO + \frac{1}{12}HO$.

L'acide monohydraté a pour densité par rapport à l'eau prise à 0° :

à	0°.	1,854
	12°. . . . . , .	1,842
	24°.	1,830

(*Marignac, loc. cit.*).

A 440°, la densité de vapeur de l'acide monohydraté est égale à 1,74 ; elle correspond à quatre volumes. Plusieurs raisons portent à admettre qu'à cette température l'acide est décomposé en acide anhydre et vapeur d'eau.

1° On a vu ci-dessus que cette décomposition est appréciable à partir de 30°.2°. La chaleur de volatilisation déterminée par M. Marignac est supérieure à 0,3 calorie ; elle est donc beaucoup plus forte que les chaleurs de volatilisation ordinaires ; en outre, elle est très voisine de 0c,348, qui exprime la chaleur nécessaire pour décomposer dans les mêmes conditions 1gr d'acide SO^3,HO en SO^3 et HO. *Bull. Soc. chim.*, t. XI, p. 225.)

Bihydrate. — $SO^3,2HO$. Cet hydrate peut être aisément obtenu à l'état cristallisé ; il suffit de refroidir vers zéro, de l'acide monohydraté auquel on a ajouté une quantité d'eau égale à celle qu'il contient, soit 18,3 pour 100 du poids de l'acide ; on obtient ainsi de gros prismes à six pans. L'hydrate ainsi obtenu fond à 8° ; mais il reste aisément en surfusion à une température inférieure ; pour avoir exactement son point de solidification, il convient donc de prendre les précautions indiquées à propos de l'hydrate SO^3,HO. (*Jacquelain, loc. cit.*).

Il bout vers 220°, mais son point d'ébullition s'élève peu à peu, et la liqueur s'enrichit en acide anhydre.

La formation de cet hydrate à l'état liquide et avec ses composants liquides, dégage 3c,06.

L'étude de ses propriétés physiques permet de conclure qu'il existe réellement à l'état liquide ; en particulier, sa tension de vapeur d'eau, excessivement faible, varie à peine entre 8° et 30°, soit de 0mm,1 à 0mm,6, tandis que la tension des mélanges plus hydratés, faible également à zéro, croît rapidement avec la température.

		Millim.		Millim.
$SO^3,HO + 2HO$	à 7°. . . .	0,4 ;	à 45°. . . .	3,5
$+ 3HO$	à 8°. . . ,	1,1 ;	à 47°. . . .	10,8
$+ 4HO$	à 7°. . . .	1,5 ;	à 41°. . , .	13,7
Eau pure	à 7°. . . .	7,5 ;	à 45°. . . .	71,4

On peut admettre que dans ces mélanges, la tension est due en tout ou en partie à la vapeur d'eau libre. *Berthelot. Essai de Méc. chim.* t. II, p. 159.

L'existence des autres hydrates de l'acide sulfurique est plus difficile à établir ; néanmoins comme le maximum de contraction dans les mélanges d'acide sulfurique et d'eau répond à 3 équivalents d'eau pour un équivalent d'acide, on admet quelquefois l'existence de l'hydrate $SO^3,3HO$.

Nous avons encore une preuve en faveur de l'existence de cet acide en étudiant la décomposition de l'acide sulfurique par la pile. (Voir t. II, p. 193.)

Les quantités de chaleur dégagées dans l'union de l'acide sulfurique avec 1, 2, 3, *n* équivalents d'eau sont rapportées dans les tableaux suivants :

Le 1er HO ajouté à SO^3,HO dégage	3,14 Cal.
2e	1,54
3e	0,87
4e	0,50
5e	0,50
6e	0,25
9e	0,23
10e	0,065

CHALEURS DE DILUTION DE L'ACIDE SULFURIQUE VERS 18° (D'APRÈS THOMSEN) :

SO^3 +	HO	
SO^3,HO +	HO	+3,14 Cal.
+	2HO	4,68
+	3HO	5,55
+	5HO	6,54
+	9HO	7,47
+	19HO	8,12
+	49HO	8,03
+	99HO	8,42
+	199HO	8,52
+	399HO	8,65
+	799HO	8,81
+	1599HO	8,92

Si l'on désigne Q*n* la chaleur dégagée vers 18°, lorsque SO^3 HO est étendue avec *n*HO, on a, d'après Pfaundler :

$$Qn = \frac{n}{n + 1,59} \times 8,96$$

On aura l'élévation de température produite par le mélange en divisant Q*n* par la chaleur spécifique C*n* du mélange final, prise dans le tableau ci-dessus :

On a donc :

$$t = \frac{Qn}{Cn} = \frac{8,96 \times n}{(1,59 + n)(16,25 + 7,6\ n)} \text{ de } n = o \text{ à } n = 5$$

$$t = \frac{8,96 \times n}{(1,59 + n)(8,45 + 9,15\ n)} \text{ pour } n > 5$$

On trouve ainsi :

$$\text{pour } n = 1, \quad t = 127^{\circ}$$
$$n = 2, \quad t = 152^{\circ}$$
$$n = 10, \quad t = 176^{\circ}$$

Le maximum répond à :

$$\frac{dt}{dn} = o$$

Ce qui donne :

$$n = 1{,}84, \quad t = 159^{\circ}$$

Il est donc indispensable de prendre quelques précautions en faisant des mélanges d'acide sulfurique et d'eau ; il faut autant que possible se servir de capsules métalliques ; on versera doucement l'acide dans l'eau ; comme il tend à aller au fond, on agitera avec une baguette de verre, en se tenant à distance pour éviter les projections.

CHALEURS SPÉCIFIQUES, VERS 18°, DES MÉLANGES D'EAU ET D'ACIDE SULFURIQUE :

			Pour l'unité de poids	Pour le poids équivalent
SO^3,HO	=	49 grammes	0,5515	$15{,}06 + 0{,}035\,t$
+ $\frac{1}{2}$ HO	=	53,05	0.0585	20,06
+ HO	=	58	0,0455	25,25
+ 1 $\frac{1}{2}$ HO	=	62,05	0,0459	28,07
+ 2 HO	=	67	0,0471	31,55
+ 4 HO	=	85	0,0548	46,55
+ 5 HO	=	94	0,5764	54,02
+ 9 HO	=	130	0,0700	91,01
+ 10 HO	=	139	0,7214	100,25
+ 15 HO	=	184	0,0792	145,07
+ 19 HO	=	193	0,0821	180,04
+ 25 HO	=	274	0.0854	234
+ 50 HO	=	499	0,9155	457
+ 100 HO	=	949	0,9545	906
+ 200 HO	=	1849	0,0975	1802
+ 400 HO	=	3649	0,0988	3604,05

Les chaleurs spécifiques de ces mélanges, rapportées à leur poids équivalent, peuvent être représentées par deux formules empiriques :

1° $C = 16{,}25 + 7{,}06\,n;$
2° $C = 8{,}45 + 9{,}15\,n.$

Elles sont applicables à un acide de la formule $SO^4H + n HO$,

la première depuis $n = o$ jusqu'à $n = 5$,
la seconde depuis $n = 5$ et au-dessus.

Berthelot. Essai de Méc. chim., t. I, p. 496.

La grande affinité de l'acide sulfurique pour l'eau en fait un agent précieux pour

la dessiccation dans les laboratoires. On dessèche les gaz en les faisant passer dans des tubes en U contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré ; l'évaporation dans le vide, en présence de l'acide sulfurique concentré, est une opération qui se répète fréquemment dans les laboratoires. Dans l'air humide, l'acide sulfurique peut doubler de poids dans l'espace de quelques jours. Il enlève les éléments de l'eau à tous les composés organiques ; ainsi, sous son influence, l'alcool se transforme en éthylène, l'acide formique en oxyde de carbone, la glycérine en acroléine. Il arrive même souvent que les matières qu'on met en contact avec l'acide sulfurique sont complètement détruites ; tels sont le bois, le sucre et les corps de composition analogue ; tous sont rapidement carbonisés. Il en est ainsi pour toutes les poussières végétales que l'air transporte au contact de cet acide ; ce qui explique pourquoi il brunit si rapidement au contact de l'air.

L'acide sulfurique, mis en contact avec la glace, la fond rapidement, en mélangeant quatre parties d'acide et une partie de glace à 0°, on obtient même une élévation de température de 90°. Dans certains cas cependant, on peut constater un grand abaissement de température ; c'est ce qui a lieu si la chaleur que prend la glace en fondant l'emporte sur la chaleur résultant de la combinaison de l'acide et de l'eau. Ainsi, en mélangeant quatre parties de glace et une d'acide, la température du mélange s'abaisse à — 20°.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide sulfurique est un acide très énergique ; étendu de mille fois son poids d'eau, il rougit encore la teinture de tournesol ; il est cependant sans action sur ce réactif à — 80°, ainsi que sur les carbonates qu'il décompose si violemment à la température ordinaire.

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide sulfurique dans un tube de porcelaine rempli de fragments de même matière et porté au rouge, ou bien dans un tube de platine incandescent, on recueille un mélange d'acide sulfureux, d'oxygène et d'eau ; c'est le procédé de préparation industrielle de l'oxygène dû à MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray.

Il est réduit à chaud à l'état d'acide sulfureux par un grand nombre de corps. En faisant passer un courant d'hydrogène et de vapeurs d'acide sulfurique dans un tube de porcelaine porté au rouge, il se produit de la vapeur d'eau, ainsi que de l'acide sulfureux ou du soufre suivant que l'acide ou l'hydrogène sont en excès :

$$SO^3,HO + H = SO^2 + 2HO$$
$$SO^3,HO + 3H = S + 4HO$$

Si la température du tube est inférieure à celle à laquelle l'hydrogène sulfuré se décompose, on peut même obtenir ce gaz parmi les produits de la décomposition :

$$SO^3,HO + 4H = HS + 4HO$$

La réduction de l'acide sulfurique par l'hydrogène commence à une température peu élevée.

Nous avons vu que les réactions du soufre et du charbon sur l'acide sulfurique fournissent des procédés de préparation de l'acide sulfureux.

Le phosphore se comporte d'une manière analogue : sous l'action de la chaleur on a la réaction suivante :

$$Ph + 5\,(SO^3,HO) = 5\,SO^2 + PhO^5,3HO + 2HO$$

Dans la vapeur d'acide sulfurique, le phosphore prend feu et met du soufre en liberté.

Tous les métaux qui ne décomposent pas l'eau en présence des acides, comme l'argent, le mercure, le cuivre et le plomb, donnent de l'acide sulfureux quand on les chauffe avec l'acide sulfurique concentré. Le zinc, le fer et les métaux analogues, donnent à froid de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau; sous l'action de la chaleur, ces mêmes métaux réduisent l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, mais il se dégage encore de l'hydrogène qui réduit l'acide sulfureux en mettant du soufre en liberté:

$$SO^2 + 2H = S + 2HO$$

L'acide sulfurique est sans action sur l'or et le platine.

A la température ordinaire ou avec l'intervention de la chaleur, l'acide sulfurique décompose presque tous les sels autres que les sulfates; il met en liberté l'acide et se combine avec la base. Il transforme en sulfates les principaux peroxydes métalliques tels que les bioxydes de manganèse, de plomb, de baryum, les acides manganique, chromique, ferrique et leurs sels; toutes ces réactions sont fréquemment utilisées pour produire des phénomènes d'oxydation.

Composition. — La détermination des quantités relatives de soufre et d'oxygène qui forment l'acide sulfurique anhydre a été indiquée plus haut; reste à faire connaître le procédé qui permet de doser l'eau dans un acide sulfurique hydraté.

Pour cela, on verse un certain poids de cet acide sur un excès connu d'oxyde de plomb; on évapore, on calcine et on pèse le résidu. La différence entre le poids ainsi obtenu, et la somme des poids de l'acide sulfurique et de l'oxygène de plomb, représentent le poids de l'eau.

État naturel. — L'eau de certains torrents, prenant naissance à proximité des volcans, contient de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique libres.

Telle est par exemple l'eau de Pasambiò, la rivière du Vinaigre (*Rio Vinagre* qui descend du Puracé, volcan des Cordillères. — Mariano de Rivero, en 1825, y a trouvé, par litre :

Acide sulfurique.	1gr,08
Acide chlorhydrique	1 64

M. Boussingault y a trouvé plus tard sensiblement les mêmes proportions de ces deux acides. Comme le Rio Vinagre débite en 24 heures 34,785 mètres cubes d'eau, ce savant chimiste en conclut que la rivière acide peut entraîner :

	Par jour	Par an
SO^3,HO.	46,873 kilogr.	17 millions de kilogr.
HCl	42,150 »	15 » »

M. Boussingault a retrouvé ces deux acides libres dans les cours des torrents et des lagunes qui avoisinent les principaux volcans de cette région. (*Ann. de chim. et de phys.* (5), t. II, p. 76).

Indépendamment des régions volcaniques des Cordillères, MM. Dolfus et de Mont-Serrat ont retrouvé l'acide sulfurique dans des boues chaudes et fluides provenant des volcans de Chinameca, de San Vincente, de Santa Anna, dans les républiques de Guatemala et de San Salvador.

Vauquelin avait trouvé l'acide sulfurique mêlé à l'acide chlorhydrique dans de l'eau puisée par Leschinaut au sommet de l'Idgeng, l'un des volcans de Java, à 1950 mètres d'altitude; cette eau résulte de la condensation de vapeurs acides qui s'échappent des bouches du volcan; elle attaque les laves, en produisant des sulfates de chaux, de potasse, de fer et de l'alun.

Ainsi, dans l'Inde comme dans l'Amérique méridionale, l'acide sulfurique des sources chaudes sortant des volcans suffit pour acidifier des torrents et des lacs importants. Cette production en aussi grande quantité ne saurait être attribuée à la combustion lente de l'acide sulfhydrique dans les fumeroles ; il ne s'en formerait ainsi que très peu, qui serait absorbé par les roches pour former des sulfates.

Pour expliquer la présence de l'acide sulfurique, mêlé à l'acide chlorhydrique, M. Boussingault remarque que dans les foyers volcaniques, des sels alcalins (sulfates, chlorures), de la vapeur acqueuse et des silicates acides se trouvent en présence à température élevée. Or Gay-Lussac et Thénard ont démontré que le sel marin, mélangé à de la silice, est décomposé au rouge par la vapeur d'eau; il se dégage de l'acide chlorhydrique.

M. Boussingault a produit ce même acide en faisant passer un courant de vapeur d'eau sur des trachytes, des pyroxènes ou des feldspaths, mélangés avec du sel marin et portés au rouge cerise dans un tube de platine. Les roches siliceuses et la silice libre se comportent donc de la même manière vis-à-vis du sel marin en présence de la vapeur d'eau : il y a formation d'acide chlorhydrique.

M. Boussingault a également montré qu'au rouge cerise l'acide chlorhydrique décompose les sulfates de baryte, de strontiane, de chaux, de soude et de potasse.

Il en résulte qu'aux températures voisines du rouge cerise, c'est-à-dire vers 900°, la vapeur d'eau, en agissant sur un mélange de chlorures et de sulfates en contact avec une roche riche en silice, développe de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

C'est là l'origine du mélange de ces deux acides libres dans les eaux qui sont situées dans le voisinage des volcans. (*Boussingault. Ann. de chim. et de phys.* (5), t. II, p. 130).

PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE.

On se sert de l'acide sulfurique pour préparer les acides sulfureux, chlorhydrique, nitrique, tartrique, citrique, acétique, stéarique, margarique, oléique, les acides gras par distillation, les acides phosphorique, fluorhydrique, borique et carbonique, et indirectement le phosphore, les savons et les bougies stéariques.

On fabrique avec l'acide sulfurique un grand nombre de sulfates employés dans

les arts et l'agriculture : sulfates de soude, de potasse, d'ammoniaque, d'alumine, de zinc, de fer, de cuivre, de mercure, de quinine, etc.

L'acide sulfurique étendu sert au décapage des tôles[1] pour la fabrication du fer blanc et du fer galvanisé, au décapage du cuivre, au blanchiment de l'argent dans les hôtels des monnaies, à la fabrication des sirops de fécule, de la glucose, de l'alcool de mélasse, à la fabrication des phosphates solubles pour l'agriculture, au service des piles électriques, au tannage des peaux, à l'épaillage des laines, etc. On l'emploie encore à l'état concentré pour l'affinage de l'or et de l'argent, le dédorage du cuivre, la dissolution de l'indigo, la préparation de l'éther sulfurique, de l'alizarine, de la garancine, l'épuration des huiles, la fabrication des pyroxyles, de la nitrobenzine, de la nitroglycérine, le traitement des huiles de schiste, de pétrole, des hydrocarbures naturels, etc.

Enfin il sert à la dessiccation des gaz.

1. Dans ce cas l'acide, contenant quelques millièmes de glycérine, qui provient de la fabrication des acides gras, trouve une excellente application en ce qu'il dissout l'oxyde sans attaquer le métal. Nous avons déjà dit que l'acide arsénical ne peut convenir à cet emploi parce qu'il dépose sur le fer des taches noires d'arsenic sur lesquelles l'étain ne prend pas.

ACIDE HYPOSULFUREUX.

$S^2O^2HO = 57$

Cet acide est inconnu à l'état de liberté ; mais on connaît un grand nombre de ses combinaisons avec les bases. Les hyposulfites prennent naissance :

1° par la destruction spontanée des hydrosulfites

$$S^2O^2,NaO,HO = S^2O^2,NaO + HO$$

On a vu ci-dessus que la dissolution d'hydrosulfite de sodium se conserve pendant quelque temps à l'abri de l'air, mais qu'elle finit toujours par se convertir en hyposulfite.

2° En faisant bouillir avec du soufre une dissolution de sulfite neutre de soude, jusqu'à ce que la liqueur ne dissolve plus de soufre ; par évaporation on obtient l'hyposulfite de soude cristallisé en longs prismes rhomboïdaux

$$SO^2,NaO + S = S^2O^2,NaO$$

3° Par l'action du soufre sur les bases alcalines et alcalino-terreuses

$$S^4 + 3(KO,HO) = S^2O^2,KO + 2KS + 3HO$$

En faisant bouillir de l'eau de chaux avec du soufre, on forme du pentasulfure et de l'hyposulfite

$$3CaO + 12S = CaO, S^2O^2 + 2Ca S^5$$

4° Par l'oxydation lente, au contact de l'air, des sulfures alcalins et polysulfures en dissolution

$$2KS + 4O + HO = S^2O^2 KO + KO,HO$$
$$CaS^3 + 3O = CaO,S^2O^2 + 3S$$

5° Par l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures alcalins en dissolution ; dans cette réaction, il y a d'abord formation de sulfite alcalin avec dégagement d'hydrogène sulfuré ; ce gaz au contact de l'acide sulfureux donne du soufre qui transforme le sulfite en hyposulfite

$$2MS + 3S^2 = 2(MO,S^2O^2) + S$$

Les solutions d'hyposulfites, traitées par un acide donnent, au bout d'un temps

variable selon la température, un dépôt de soufre avec dégagement d'acide sulfureux; les sels secs font effervescence avec les acides.

$$S^2O^2,Aq = SO^2,Aq + S.$$

On avait cru pouvoir obtenir l'acide hyposulfureux en dissolution eu décomposant par l'acide sulfhydrique l'hyposulfite de plomb tenu en suspension dans l'eau; on obtient ainsi, en effet, une liqueur acide qui ne dégage de l'acide sulfureux qu'au bout d'un temps assez long; mais on a démontré que cette liqueur renferme de l'acide pentathionique dû à l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux provenant de la décomposition de l'hyposulfite.

Les hyposulfites se transforment en trithionates par l'action de l'acide sulfureux; en tétrathionates par l'action de l'iode.

SÉRIE THIONIQUE

I. ACIDE DITHIONIQUE OU HYPOSULFURIQUE.

$$S^2O^5,HO = 80$$

Cet acide a été découvert par Welter, en 1819 et étudié par Welter et Gay-Lussac (*Annales de chimie et de physique* (2, tome X, page 312).

Welter voulant se servir de l'acide sulfureux pour une analyse de peroxyde de manganèse, trouva qu'il s'était formé dans la réaction de ces deux corps, un sel de manganèse dont on ne pouvait séparer l'acide par la baryte. Aidé de Gay-Lussac, il parvint ensuite à reconnaître que ce sel contenait un nouvel acide ayant plus d'oxygène que l'acide sulfureux, mais moins que l'acide sulfurique.

Pour l'obtenir, on fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du bioxyde de manganèse réduit en poudre fine; l'hyposulfate se forme en dissolution

$$2SO^2 + MnO^2 = MnO, S^2O^5$$

Dans cette opération, le liquide s'échauffe peu à peu et sa température peut monter à 50°. Il faut chercher à prévenir cet effet parce que, sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux se transforme en sulfate de manganèse dont il est impossible d'empêcher totalement la formation, mais dont la quantité se trouve réduite presque à rien lorsqu'on refroidit la liqueur.

On filtre pour se débarrasser de l'excès de bioxyde de manganèse, et on traite la dissolution par le sulfure de baryum; le manganèse se trouve ainsi complètement précipité à l'état de sulfure et l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. La liqueur ne contient plus que l'hyposulfate de baryte

$$MnO, S^2O^5 + BaS = BaO, S^2O^5 + MnS$$
$$MnO, SO^3 + BaS = BaO, SO^3 + MnS$$

Pour obtenir l'hyposulfate en cristaux, il suffit de concentrer la dissolution; deux cristallisations suffisent pour obtenir le sel complètement pur. Pour en retirer l'acide,

on ajoute à 100 parties du sel, 18,75 d'acide sulfurique de densité 1,849 étendu de trois à quatre fois son poids d'eau; la baryte se trouve exactement précipitée: la dissolution est ensuite évaporée dans le vide; on peut la concentrer jusqu'à ce qu'elle ait pour densité 1,347; passé ce terme elle se décompose en acide sulfureux et en acide sulfurique. La même chose a lieu quand on chauffe cette dissolution; si elle est concentrée, la décomposition se fait même au-dessous de 100 .

Gélis a substitué au bioxyde de manganèse l'hydrate de peroxyde de fer. Cet hydrate se dissout à froid dans l'eau où l'on fait passer un courant de gaz sulfureux, en donnant une liqueur acide, d'un rouge foncé, possédant une forte odeur d'acide sulfureux; cette dissolution contient du sulfite neutre de peroxyde de fer $Fe^2O^3,3SO^2$. Si on l'abandonne dans un flacon bien bouché, sa couleur rouge ne tarde pas à disparaître; au bout de vingt-quatre heures, elles est remplacée par la teinte vert-pâle des sels de fer au minimum; en même temps le sulfite primitif s'est décomposé en hyposulfate et sulfite de protoxyde de fer, d'après l'équation :

$$Fe^2O^3,3SO^2 = FeO,SO^2 + S^2O^5,FeO.$$

On traitera donc cette dissolution par de l'eau de baryte ou un lait de chaux; ces alcalis sépareront l'acide hyposulfurique des autres acides qui l'accompagnent; ils précipiteront le fer à l'état de protoxyde; les hyposulfates de baryte et de chaux sont solubles et cristallisables; en les décomposant ensuite exactement par l'acide sulfurique, on obtiendra une dissolution pure d'acide hyposulfurique. (*Annales de chimie et de physique* (3), tome LXV, page 322).

Les dissolutions d'acide hyposulfurique s'oxydent lentement au contact de l'air; le chlore, l'acide nitrique, et en général les agents oxydants les transforment en acide sulfurique; elles dissolvent le zinc avec dégagements d'hydrogène, l'acide passe à l'état d'acide sulfureux. L'acide hyposulfurique se comporte d'ailleurs dans toutes les réactions comme une combinaison des acides sulfureux et sulfurique.

II. ACIDE TRITHIONIQUE.

$$S^3O^5,HO = 97.$$

Pour obtenir cet acide, on prépare d'abord, à l'état de pureté, le trithionate de potasse découvert par Langlois (*Annales de chimie et de physique* (3), tome IV, page 77).

Ce chimiste recommande de faire passer un courant d'acide sulfureux dans une dissolution un peu concentrée et chaude de carbonate de potasse, jusqu'à ce que tout l'acide carbonique soit chassé et que la liqueur répande l'odeur d'acide sulfureux. En opérant ainsi, on obtient par refroidissement de la liqueur des cristaux de bisulfate de potasse. La dissolution de ce sel, additionnée de fleurs de soufre lavées, abandonnée dans un endroit dont la température est d'environ 80°, prend après quelques jours une couleur jaune, et dégage un peu d'acide sulfureux. Lorsque cette couleur a disparu, la liqueur contient du trithionate de potasse. On la filtre encore chaude pour la séparer du soufre en excès, et on la laisse refroidir; le sel se dépose alors sous forme cristalline.

2. Le procédé suivant, dû à M. E. Plessis, permet d'obtenir ce sel, plus rapidement et en plus grande quantité (*Ann. de chimie et de physique* (3), tome XX, page 162). On fait passer un courant d'acide sulfureux dans une solution concentrée d'hyposulfite de potasse obtenue en ajoutant ce sel à un mélange de 8 parties d'eau et une partie d'alcool jusqu'à ce que l'alcool commence à se séparer; pendant toute la durée de l'opération, la liqueur est maintenue à 25 ou 30°; on lui conserve son état de concentration en y ajoutant fréquemment de petites quantités d'hyposulfite; quand la dissolution a pris une teinte jaune et exhale l'odeur d'acide sulfureux, on la laisse refroidir; elle laisse alors déposer abondamment des cristaux de trithionate. On peut ensuite ajouter à l'eau mère une nouvelle quantité d'hyposulfite et y faire passer un courant de gaz sulfureux, on obtient une deuxième cristallisation de trithionate.

Pour purifier le sel ainsi obtenu, on le dissout dans l'eau à 60° environ, on filtre la liqueur pour la séparer du soufre, et on y ajoute 8 fois son volume d'alcool à 84 centièmes; par le refroidissement on obtient le trithionate de potasse en beaux cristaux.

3. On doit à MM. Chancel et Diacon un procédé qui donne de très-bons résultats. (*C. R. de l'Académie des Siences*, tome VI, page 720). On mélange, en agitant sans cesse, une dissolution de bisulfite de potasse et une dissolution de monosulfure de potassium; ces liqueurs sont préparées avec deux parties de potasse caustique pour la première, une partie pour la seconde. On fait ensuite passer dans le mélange un courant d'acide sulfureux, puis on évapore rapidement le liquide réduit en couches minces. Les cristaux qui se déposent dans cette opération sont redissous dans l'eau à 60°; la liqueur additionnée d'alcool et filtrée dépose, par refroidissement, des cristaux de trithionate.

$$KS + 2(KO,HO,2SO^2) + 4SO^2 = 3(KO,S^3O^5) + 2HO$$

Ces cristaux ont été déterminés par M. de la Provostaye; ce sont des cristaux plats terminés en biseaux très aigus; ils sont fort nets et réfléchissent bien la lumière; ils appartiennent au système du prisme orthorhombique. Les principaux angles sont: $mm = 108°46'$, $h^3h^3 = 140°, 85'$ $e^1e^1 = 134°13'$. (*Ann. de chimie et de physique* (3), tome III, page 354).

Pour isoler l'acide trithionique, on décompose une dissolution de trithionate de potassium par l'acide hydrofluosilicique en excès; dans la liqueur filtrée on ajoute de la baryte qui précipite l'excès d'acide hydrofluosilicique. Le trithionate de baryte qui est resté en dissolution est décomposé exactement par l'acide sulfurique, et le liquide est mis à concentrer dans le vide; la concentration ne peut être poussée au-delà d'une certaine limite sans que l'acide soit décomposé.

La solution de l'acide trithionique est un liquide incolore, inodore, sirupeux, d'une saveur fortement acide et légèrement amère; elle s'altère spontanément, perd sa limpidité en déposant du soufre; elle renferme alors les acides sulfureux et sulfurique; cette décomposition, qui est très lente à la température ordinaire, s'effectue très rapidement au-dessus de 80°. Les agents d'oxydation tels que le chlore, l'acide iodique, l'acide nitrique, la transforment en soufre et acide sulfurique. Les trithionates donnent, par l'ébullition avec le sulfate cuivrique, du sul-

fure de cuivre et de l'acide sulfurique. Le monosulfure de potassium les transforment en hyposulfites sans dépôt de soufre

$$KO,S^5O^5 + KS = 2(KO,S^2O^2)$$

Le nitrate mercureux y donne un précipité noir.

III. ACIDE TÉTRATHIONIQUE.

$$SO^5.HO = 113.$$

Découvert par Fordos et Gélis (*Annales de chimie et de physique* (5), tome VI, page 484).

Ces chimistes avaient essayé l'action du chlore sur l'hyposulfite de soude, dans le but de doser à l'état d'acide sulfurique tout le soufre contenu dans ce composé ; ils avaient reconnu que le chlore donne dans les dissolutions d'hyposulfite un précipité de soufre tellement ténu qu'on ne peut le recueillir sur le filtre; c'est alors qu'ils tentèrent l'action de l'iode. Ils reconnurent qu'avec les hyposulfites, la réaction est bien différente de celle qui prend naissance avec les sulfites ; en effet, lorsqu'on ajoute de l'iode à de l'hyposulfite de baryte délayé dans l'eau, une grande quantité de ce réactif est absorbée; mais au lieu d'un dépôt de sulfate de baryte, on obtient une liqueur transparente.

L'iode est absorbé de la même façon par l'hyposulfite de soude en dissolution, sans y produire ni dépôt, ni coloration; le point de saturation est facile à saisir, car le moindre excès d'iode fait prendre à la liqueur une teinte jaune ; après la réaction, celle-ci ne précipite pas par la baryte; elle ne contient aucun acide libre.

Dans cette expérience, l'iode enlève à l'hyposulfite la moitié du sodium qu'il contient, l'oxygène mis en liberté s'ajoute au reste des éléments pour former un nouvel acide d'après l'équation:

$$2\,(NaO,\,S^2O^2) + I = NaI + NaO,\,S^4O^5.$$

Pour mettre en liberté ce nouvel acide, il convient d'abord de préparer son sel de baryte ; pour cela on décompose l'hyposulfite de soude par l'acétate de baryte, en ayant soin de faire la précipitation avec des liqueurs concentrées et de laver le précipité à l'alcool, car il est peu soluble dans l'eau.

On mêle l'hyposulfite de baryte ainsi obtenu avec de l'eau, de manière à en faire une bouillie claire; on y ajoute peu à peu des fragments d'iode jusqu'à ce que le mélange commence à se colorer. A mesure que l'iode est absorbé, on voit l'hyposulfate disparaître, parce qu'il se forme de l'iodure de baryum et du tétrathionate de baryte tous deux solubles. Bientôt ce dernier sel, ne trouvant plus assez d'eau pour se dissoudre, se précipite en flocons qui finissent par faire prendre en masse toute la liqueur. En traitant cette bouillie épaisse par de l'alcool concentré, on dissout l'iode en excès et l'iodure; le tétrothianate de baryte reste sous forme d'une poudre blanche cristalline ; on l'obtient en beaux cristaux, en le dissolvant dans une petite quantité d'eau qu'on abandonne ensuite à l'évaporation spontanée.

Le sel ainsi obtenu a pour formule $BaO,\,S^4O^5,\,2HO$; en décomposant sa dissolu-

tion par les sulfates de fer, de zinc, de cuivre et de potasse, on obtient les hyposulfates de ces mêmes bases.

Pour isoler l'acide tétrathionique, on décompose son sel de baryte par la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire pour précipiter toute la base ; pour 100 gr. du sel on emploie 24 gr. 67 d'acide sulfurique à 66, degrés qu'on étend de 4 fois son poids d'eau pour éviter une trop grande élévation de température qui décomposerait l'acide.

Le tétrathionate de baryte, préparé comme il vient d'être dit, contient toujours du trithionate; pour éviter la présence de l'acide trithionique dans l'acide tétrathionique, il est plus avantageux de décomposer comme ci-dessus le tetrathionate de plomb. — Ce sel se prépare en traitant par l'iode l'hyposulfite de plomb humide obtenu en mélangeant des solutions tièdes d'acétate de plomb et d'hyposulfite de soude. On peut aussi obtenir cet acide en ajoutant peu à peu de l'acide sulfurique à un mélange d'hyposulfite de plomb et de bioxyde de plomb mis en suspension dans l'eau

$$2(PbO,S^2O^2) + PbO^2 + 2(SO^3,HO) = PbO,S^4O^5 + 2(PbO,SO^3) + 2HO$$

une réaction semblable a lieu axec l'hyposulfite de baryte et le bioxyde de baryum; en général avec un hyposulfite quelconque et un bioxyde.

L'acide tétrathionique peut atteindre un degré de concentration assez avancé sans se décomposer; il est incolore, inodore et transparent ; il a une saveur acide très-prononcée, et rougit fortement la teinture de tournesol. Ses solutions étendues peuvent supporter l'ébullition sans s'altérer, mais lorsqu'elles sont concentrées, elles se décomposent en acide sulfurique, acide sulfureux et soufre. Le monosulfure de potassium donne, avec les tétrathionates, un dépôt de sonfre avec formation d'hyposulfite. La potasse n'y détermine pas de précipité de soufre. L'acide libre est sans action sur le bioxyde de plomb.

Par l'ébullition avec du sulfate de cuivre, il ne se forme pas de sulfure de cuivre.

IV. ACIDE PENTATHIONIQUE.

$$S^5O^5,\ HO = 129$$

Vackenroder a, le premier, admis la formation d'un tel composé, dans la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau (*Annales de Chimie et de Physique* (3), tome XX, page 144).

Dans la réaction de ces deux corps, on obtient un liquide laiteuse, jaunâtre, opaque; il tient du soufre en suspension et ne le laisse déposer que très incomplètement ; il passe au travers des filtres doubles ou triples sans perdre son aspect laiteux. Mais on précipite complètement le soufre, sous forme de grands flocons, en ajoutant à la liqueur acide une solution de sel alcalin neutre ou de chlorure de sodium ; c'est pour cela que la liqueur devient claire et incolore aussitôt qu'on la neutralise par un alcali, par une terre alcaline ou par les carbonates de ces bases. — D'après Vakenroder, l'acide pentathionique se forme d'après l'équation.

$$5SO^2 + 5HS = S^5O^5,\ HO + 4HO + 5S$$

Toutefois ce chimiste n'a fait aucune tentative pour doser l'oxygène; il s'est contenté de déterminations fort peu concordantes pour le dosage du soufre.

Pour avoir l'acide pentathionique pur en dissolution, il convient d'y laisser séjourner des lames de cuivre qui absorbent l'hydrogène sulfuré; on produit simultanément le dépôt du soufre en suspension et la destruction de l'hydrogène sulfuré en agitant la liqueur laiteuse avec de la tournure de cuivre qu'on a chauffée quelque temps au contact de l'air pour l'oxyder.

Le rendement le meilleur s'obtient en faisant passer alternativement dans l'eau des courants des deux gaz sulfureux et sulfhydrique, jusqu'à ce que le soufre déposé forme au fond du vase un magma épais; on fait ensuite digérer le liquide filtré avec un peu de carbonate de baryte récemment précipité; la liqueur peut être concentrée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ait pour densité 1,3; mais cette densité peut atteindre 1,6 si la concentration s'effectue dans le vide.

Fordos et Gélis ont signalé la présence de l'acide pentathionique dans la réaction fort complexe du perchlorure de soufre sur l'acide sulfureux en dissolution dans l'eau. (*Annales de Chimie et de Physique* (3), tome XXII, page 74.)

La décomposition des hyposulfites par les acides ne donne pas uniquement du soufre et de l'acide sulfureux; il y a de plus production d'acide pentathionique. On peut même, en choisissant convenablement l'hyposulfite et l'acide, obtenir l'acide pentathionique pur; c'est ce qu'on réalise en décomposant l'hyposulfite de baryte par l'acide sulfurique dilué. (Chancel et Diacon.)

La dissolution d'acide pentathionique est incolore et inodore; elle possède un goût aigre, astringent et amer en même temps; elle rougit fortement la teinture de tournesol. Soumise à l'action d'une forte chaleur, elle dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux; du soufre est mis en liberté, et la liqueur contient de l'acide sulfurique. Le chlore, l'acide hypochloreux et l'acide nitrique la convertissent en acide sulfurique; elle n'est pas altérée par les acides chlorhydrique et sulfurique étendus; par l'ébullition avec la potasse elle donne du sulfate, de l'hyposulfite et du sulfure de potassium.

Les réactions qui caractérisent cet acide sont : un dépôt de soufre par la potasse et la présence du plomb dans la dissolution après qu'elle a été chauffée avec du bioxyde de plomb.

Dans les pentathionates, comme dans les tétrathionates, le monosulfure de potassium détermine un précipité de soufre avec formation d'hyposulfite; le nitrate mercureux donne des précipités jaunes dans ces deux espèces de sels. (Chancel et Diacon.)

L'acide pentathionique étendu peut être neutralisé par les carbonates de baryte et de plomb; les sels ainsi obtenus sont insolubles dans l'alcool.

Le pentathionate de baryte a été obtenu à l'état cristallisé sous forme de prismes à base carrée; il est très soluble dans l'eau; l'alcool le précipite de sa solution en aiguilles soyeuses et transparentes qui se transforment dans la liqueur en cristaux volumineux. La dissolution dans l'eau se décompose par l'évaporation, elle laisse ensuite déposer des cristaux prismatiques, qui paraissent être une combinaison de tétrathionate et de pentathionate de baryte.

Malgré la précision avec laquelle toutes ces propriétés ont été décrites, l'existence de l'acide pentathionique est encore mise en doute par quelques chimistes.

COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU SOUFRE

ACIDE SULFHYDRIQUE.

$$HS = 17.$$

Ce corps, entrevu par Meyer et Rouelle dans la seconde moitié du dix-huitième siècle, a été surtout étudié par Scheele et Berthollet.

Préparation. — 1° *Par le sulfure de fer.* — On prépare l'acide sulfhydrique en faisant réagir l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique étendu sur le sulfure de fer. Dans un flacon semblable à celui qui sert à la préparation de l'hydrogène (fig. 78), aux deux tiers rempli d'eau, on introduit le sulfure de fer en morceaux; on verse l'acide étendu par le tube à entonnoir; la réaction se produit à la température ordinaire; on recueille le gaz sur l'eau ou sur le mercure. Avec l'acide sulfurique, la réaction s'exprime par l'équation :

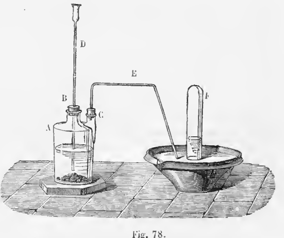


Fig. 78.

$$FeS + SO^3,HO = FeO,SO^3 + HS.$$

Le gaz ainsi préparé contient de l'hydrogène libre, car le sulfure de fer qu'on emploie habituellement a été obtenu en chauffant au rouge vif un mélange de fleurs de soufre et de limaille de fer : il contient alors du fer libre qui, avec l'acide sulfurique, donne du sulfate de fer et de l'hydrogène.

Le sulfure de fer ainsi préparé peut être remplacé avantageusement par un sulfure double de fer et de sodium obtenu en calcinant au rouge sombre du carbonate

de soude avec le double de son poids de pyrite naturelle FeS^2 réduite en poudre; le sulfure fondu ainsi obtenu, mis en suspension dans l'eau, s'attaque régulièrement par l'acide chlorhydrique; il donne du gaz sulfhydrique exempt d'hydrogène.

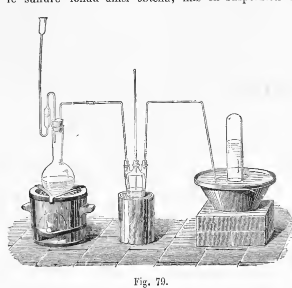


Fig. 79.

2° *Par le sulfure d'antimoine.* — Pour avoir l'acide sulfhydrique pur, on préfère généralement recourir à l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'antimoine naturel; on introduit ce sulfure réduit en poudre dans un matras (fig. 79), avec 5 ou 6 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré: la réaction s'effectue sous l'action d'une douce chaleur: on lave le gaz dans l'eau ou mieux dans une dissolution de sulfure alcalin pour retenir l'acide chlorhydrique entraîné et on le recueille sur l'eau ou sur le mercure.

On obtient dans cette réaction du chlorure d'antimoine qui reste dans le ballon et de l'acide sulfhydrique qui se dégage :

$$SbS^3 + 3HCl = SbCl^3 + 3HS.$$

Pendant le refroidissement, les parois du ballon qui ne sont pas en contact avec l'acide se recouvrent d'un enduit jaune rougeâtre; c'est du sulfure d'antimoine dû à l'action de l'acide sulfhydrique libre sur le chlorure d'antimoine projeté pendant la réaction.

Quand on chauffe du soufre avec du suif ou de la paraffine, on produit un abondant dégagement d'acide sulfhydrique, lequel cesse entièrement quand le mélange est revenu à la température ordinaire : cette réaction a été proposée comme mode de préparation du gaz sulfuré.

Propriétés physiques. — L'acide sulfhydrique est un gaz incolore, ayant l'odeur et la saveur fétides des œufs pourris. Sa densité est 1.1912; à la température de 15°, l'eau en dissout environ 3,23 fois son volume; pour les autres températures, on a trouvé les nombres suivants :

1 volume d'eau absorbe à		0°.	4.37 vol. d'hydrogène sulfuré.		
—	—	5°.	3.96	—	—
—	—	10°.	3.58	—	—
—	—	15°.	3.23	—	—
—	—	20°.	2.90	—	—

La chaleur de dissolution pour $HS = 17$ est égale à 2,3, (S solide).

La dissolution d'hydrogène sulfuré est un des réactifs qu'on emploie couramment dans les laboratoires; pour la préparer, on doit se servir d'eau bouillie, et pour la conserver, éviter l'accès de l'air dans les flacons qui la contiennent.

L'examen des tensions de vapeur de l'acide sulfhydrique liquide déterminées par Faraday fait connaître dans quelles conditions on peut liquéfier le gaz. (*Ann. der Chem. und Pharm.*, tome LVI, page 156.)

Températures.	Tensions en atmosphères.
— 70°	1.09
— 50°	2.00
— 40°	2.86
— 31°	3.95
— 18°89	5.96
+ 5°55	6.36
+ 8°89	13.70
+ 11°11	14.06

A —74°, on liquéfie l'acide sulfhydrique sous la pression atmosphérique, et à la température ordinaire, sous une pression de 16 atmosphères environ. On introduit pour cela du bisulfure d'hydrogène encore humide dans l'une des branches d'un tube courbé en forme de V, et on ferme la 2e branche à la lampe; le bisulfure se décompose spontanément en soufre et acide sulfhydrique; on accélère cette décomposition en maintenant le tube scellé dans un bain-marie à 90 ou 100°; lorsque l'acide sulfhydrique a acquis la tension de l'acide liquide, à la température de l'expérience, tout le gaz qui se dégage prend l'état liquide.

En refroidissant la branche vide avec un mélange de glace et de sel, on y fait distiller l'acide liquéfié; c'est un liquide incolore, très mobile, dont la densité est 0,9: il se solidifie à —85°,5 sous forme d'une masse transparente.

Propriétés chimiques. — L'acide sulfhydrique est décomposable par la chaleur; à 440°, la proportion dissociée s'élève déjà à 7 pour 100; l'étincelle d'induction le décompose intégralement avec rapidité.

L'oxygène décompose l'acide sulfhydrique, soit gazeux, soit dissous: il s'unit à l'hydrogène pour former de l'eau et met le soufre en liberté; on sait en effet que la chaleur de formation de :

HO gaz est	29,5 cal.	HS gaz. .	3,6 cal.
HO liquide	34,5 »	HS dissous	5,9 »

Donc $HS + O = HO + S$.

Dans un grand nombre de circonstances, le soufre mis en liberté se combine à l'oxygène en excès pour former de l'acide sulfureux et même de l'acide sulfurique.

Si on plonge un morceau de pierre ponce ou de charbon poreux, porté à une température inférieure au rouge, dans un mélange d'acide sulfhydrique et d'air, on forme de l'eau, et le soufre apparaît sous forme de fumées blanches; cette réaction s'accomplit dans les terrains volcaniques. Si l'on introduit dans une

atmosphère d'oxygène un morceau de charbon imprégné de gaz sulfhydrique, ce charbon s'échauffe, produit d'abord un dépôt de soufre, mais donne bientôt naissance à une explosion avec production d'eau et d'acide sulfureux (Thénard).

L'acide sulfhydrique brûle dans l'air; pour le montrer, il suffit d'approcher une allumette enflammée de l'orifice d'une éprouvette pleine de ce gaz; la combustion s'effectue avec une flamme pâle; il se forme de l'eau et de l'acide sulfureux; généralement on constate un dépôt de soufre sur les parois de l'éprouvette, à cause de l'arrivée d'une quantité insuffisante d'oxygène. Mais si l'on enflamme un mélange d'un volume d'acide sulfhydrique et d'un volume et demi d'oxygène, la combinaison s'effectue avec une violente détonation et le soufre est intégralement brûlé.

A la température ordinaire, les solutions d'hydrogène sulfuré sont décomposées au contact de l'air; elles perdent leur odeur et déposent du soufre. En présence des corps poreux, l'acide sulfhydrique humide est intégralement transformé en acide sulfurique. M. Dumas l'a démontré en faisant passer le gaz humide sur des morceaux de linge contenus dans un tube chauffé vers 80 ou 90 degrés. C'est pour cette raison que les rideaux des chambres des bains sulfureux sont si rapidement corrodés. (Dumas, *Ann. de Chimie et de Physique* (5), tome XVIII, page 502.)

Le chlore et le brome décomposent l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous en formant les acides chlorhydrique et bromhydrique; le soufre mis en liberté peut se combiner avec le chlore ou le brome en excès. Ces résultats sont d'accord avec le principe du travail maximum; en effet, la chaleur de formation de :

HCl gaz	est	220 cal.	HCl dissous	est	393 cal.
HBr	—	135 »	HBr	—	335 »
HS	—	36 »	HS	—	59 »

Les données calorimétriques permettent également de prévoir l'action de l'iode sur l'acide sulfhydrique. (Berthelot, *Essai de Mécanique chimique*, tome II, page 498.)

En effet :

$$H + I \text{ gaz} = HI \text{ gaz}, -0{\cdot}8 \text{ cal.} \qquad HI \text{ dissous} + 18{\cdot}6 \text{ cal.}$$
$$H + S \text{ gaz} = HS \text{ gaz}, +3{\cdot}6 \text{ »} \qquad HS \text{ dissous} + 5{\cdot}9. \text{ »}$$

D'après ces nombres, l'iode doit décomposer l'acide sulfhydrique en dissolution, et le soufre doit décomposer l'acide iodhydrique gazeux. Ces conclusions ont été vérifiées expérimentalement par M. Berthelot de la manière suivante.

En portant à 500 degrés l'acide sulfhydrique sec avec un peu d'iode en tube scellé, on ne forme pas d'acide iodhydrique. Au contraire, si on met en tube scellé du soufre avec de l'acide iodhydrique sec, la réaction commence à froid; à 100°, elle est terminée en quelques minutes; il se forme de l'acide sulfhydrique et l'iode mis en liberté se combine avec le soufre en excès,

$$HI + S^n = HS + IS^{n-1}$$

Si on ouvre le tube dans l'eau, on constate en effet que l'eau s'élève à peu près à la moitié de la hauteur du tube; elle reste d'abord transparente, puis elle se trouble par suite de la réaction inverse qui régénère du soufre.

En considérant les nombres de la 4e colonne du tableau relatif à la formation des sulfures métalliques (page 121), on voit qu'à l'exception du dernier, ces nombres sont supérieurs à 2,3, chaleur de formation de l'acide sulfhydrique (S solide) ; on en conclut que tous les métaux, sauf l'argent, doivent décomposer l'acide sulfhydrique en se transformant en sulfures ; c'est ce que l'on peut vérifier expérimentalement.

Les métaux alcalins brûlent dans le gaz sulfhydrique ; quel que soit l'excès du métal, ils se transforment en sulfures de la forme MS, HS ; ainsi, avec le potassium, la réaction est :

$$K + 2HS = KS,HS + H$$

quel que soit l'excès de potassium.

Le cuivre attaque l'acide sulfhydrique, lentement à froid, plus rapidement à 100° ; à l'abri de l'air, il décompose lentement la dissolution ; réduit en poudre, il l'attaque avec incandescence ; à 550°, la décomposition du gaz est complète, mais il faut remarquer qu'à cette température, l'acide sulfhydrique est dissocié par la chaleur seule en soufre et oxygène.

Le sulfure de cuivre lui-même possède, à cette température, une tension de dissociation (Berthelot, *loc. cit.*, page 550), de sorte que, dans un courant d'hydrogène, la décomposition intégrale de ce sulfure est possible.

Le mercure donne des résultats analogues. L'argent ne se transforme en sulfure dans l'hydrogène sulfuré qu'à 550°, c'est-à-dire à une température où l'hydrogène sulfuré est dissocié ; l'argent se combine alors avec le soufre mis en liberté par l'action de la chaleur. Dans un courant d'hydrogène, la transformation inverse est possible, à cause de la dissociation du sulfure d'argent.

L'acide sulfhydrique peut transformer en sulfures les oxydes anhydres des métaux ; ainsi un courant de ce gaz transforme les oxydes de zinc et de plomb en sulfures des mêmes métaux ; ces réactions sont exothermiques, comme le montre le calcul suivant, emprunté à M. Berthelot (*loc. cit.*, page 582) :

$$\begin{array}{llll} Zn + S = ZnS, & +21{\cdot}5 \text{ cal.} & Zn + O = ZnO, & +43{,}1 \text{ cal.} \\ H + O = HO \text{ gaz}, & +29{\cdot}5 \text{ »} & H + S \text{ gaz} = HS \text{ gaz}, & +\ 3{,}6 \text{ »} \\ & \overline{51^{c}{\cdot}0} & & \overline{46{,}7} \end{array}$$

Donc, $$ZnO + HS = ZnS + HO.$$

Les sulfures des métaux alcalino-terreux ont été préparés en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré sur leurs carbonates portés au rouge :

$$HS + CaO,CO^2 = HO + CaS + CO^2.$$

(Sabatier, *Annales de Chimie et de Physique* (5), tome XXI, page 18.)

Toutefois cette réaction est impossible à la température ordinaire, car elle est endothermique ; mais on peut la produire au rouge, à cause de l'état de dissociation des carbonates ; elle revient à l'action de l'acide sulfhydrique sur la base, laquelle est exothermique.

Les oxydes alcalins anhydres donnent naissance non à des sulfures, mais à des sulfhydrates de sulfure ; c'est à la production de ces corps que répond l'effet thermique maximum ; en effet :

$$NaO + HS = NaS + HO \text{ dégage } 2{,}08 \text{ cal.}$$
$$2NaS + 2HO = NaS,HS + NaO,HO \text{ dégage encore } 10{,}8 \text{ cal.}$$

La réaction réelle quand les corps sont employés à équivalents égaux est donc :

$$2NaO + 2HS = NaS,HS + NaO,HO.$$

On arrive absolument au même résultat en traitant les dissolutions alcalines par l'acide sulfhydrique.

Un grand nombre de dissolutions métalliques sont décomposées par l'hydrogène sulfuré avec formation de sulfures ; dans les cas où ces sulfures sont insolubles, comme cela a lieu avec les sels de cuivre, de bismuth, de plomb, de mercure, d'argent, d'étain, d'antimoine et d'or, la couleur des précipités, leur insolubilité dans les acides ou dans le sulfhydrate d'ammoniaque servent souvent à caractériser les sels métalliques et à les isoler les uns des autres.

Toutes ces précipitations sont accompagnées d'un dégagement de chaleur. Mais les réactions ne s'accomplissent pas toujours dans le même sens, si l'on fait agir l'acide sulfhydrique gazeux sur les sels anhydres; dans tous les cas, le sens de la réaction est toujours d'accord avec son signe thermique, ainsi :

$$HgCl \text{ dissous} + HS \text{ dissous} = HgS \text{ solide} + HCl \text{ dissous dégage } 14{\cdot}5 \text{ cal.}$$
$$HgCl \text{ solide} + HS \text{ gaz} = HgS \text{ solide} + HCl \text{ gaz absorbe } 1{\cdot}7 \text{ »}$$

L'hydrogène sulfuré décompose le chlorure de mercure dissous, mais l'acide chlorhydrique anhydre décompose en sens inverse le sulfure de mercure solide. Même résultat avec les chlorures de plomb et de cuivre (Berthelot).

L'acide chlorhydrique en solution concentrée se comporte comme le gaz ; il en résulte que l'acide sulfhydrique peut précipiter certaines dissolutions, telles que les dissolutions d'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique étendu, mais que, inversement, l'acide chlorhydrique concentré dissout le sulfure d'antimoine précipité.

Réactif. Dosage. — L'acide sulfhydrique se reconnaît à la coloration noire qu'il produit sur un papier imprégné d'acétate de plomb.

Pour le doser, on fait usage de la méthode *sulfhydrométrique* due à Duspasquier. On sait qu'une solution d'iode dans l'iodure de potassium, versée dans une dissolution d'acide sulfhydrique ou d'un sulfure alcalin, met le soufre en liberté, tandis qu'une quantité équivalente d'iode passe à l'état d'acide iodhydrique ou d'iodure alcalin :

$$HS + I = HI + S$$
$$NaS + I = NaI + S.$$

Si on ajoute à la dissolution un peu d'empois d'amidon, on reconnaît que tout le soufre est mis en liberté, quand la moindre goutte de la solution d'iode produit une coloration bleue.

La liqueur d'iode contient par litre $12^{gr},7$ d'iode ; 1 cent. cube correspond donc à $0^{gr},0016$ de soufre.

ACTION SUR L'ÉCONOMIE. — L'hydrogène sulfuré est un poison violent; un animal plongé dans une atmosphère pure de ce gaz périt rapidement; $\frac{1}{1500}$ répandu dans l'air suffit pour donner la mort à un oiseau; $\frac{1}{800}$ pour tuer un chien; $\frac{1}{250}$ pour tuer un cheval (Thénard et Dupuytren). Il arrive souvent que les individus empoisonnés par ce gaz perdent subitement connaissance et quelquefois tombent dans de violentes convulsions; leur sang a subi une altération profonde : il est généralement coloré en noir par l'action du gaz sulfhydrique sur le fer qu'il contient; ce gaz délétère produit en même temps des désordres dans le système nerveux, qui amènent quelquefois la perte de la sensibilité et la paralysie.

ÉTAT NATUREL. — Dans les fosses d'aisances, l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque prennent simultanément naissance par suite de la décomposition des matières organiques sulfurées; de là, la présence du sulfhydrate, du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque dans les gaz qui se dégagent. On sait que c'est à cet air vicié que les vidangeurs ont donné le nom de plomb, à cause de la rapidité avec laquelle s'exerce son action délétère.

L'hydrogène sulfuré se dégage en petite quantité des eaux sulfureuses, par l'action de l'acide carbonique de l'air sur les sulfures qu'elles contiennent; ces sulfures et subséquemment l'hydrogène sulfuré prennent naissance partout où des sulfates et notamment du sulfate de chaux se trouvent en présence des matières organiques.

L'acide sulfhydrique gazeux se rencontre dans les fumerolles aqueuses des lagoni de la Toscane; on le retrouve à l'état d'acide sulfurique dans les eaux qui proviennent de la condensation de ces vapeurs, et qui transforment en sulfate de chaux le calcaire du sol. M. Boussingault (*Ann. de Chimie et de Phys.* (5), t. II, p. 76) a signalé la présence simultanée de l'acide sulfhydrique de la vapeur d'eau et quelquefois du gaz sulfureux, avec des quantités considérables d'acide carbonique, dans les émanations des volcans; MM. Ch. Sainte-Claire-Deville et Félix Leblanc ont retrouvé ces mêmes gaz dans les fumerolles du cratère du Vésuve, à la solfatare de Pouzzoles, au lac d'Agnano et à Vulcano. (*Ann. de Chimie et de Physique* (3), tome LII, page 5.)

Il est démontré aujourd'hui que ces associations se rencontrent dans toutes les fumerolles.

PERSULFURE D'HYDROGÈNE.

Ce composé, découvert par Scheele, se prépare en versant du polysulfure de potassium ou de calcium dans de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Pour isoler commodément le persulfure, on fait le mélange des deux liquides dans un entonnoir fixé sur un support, dont la douille est munie d'un robinet. La réaction s'effectue à la température ordinaire, le persulfure se sépare en gouttelettes huileuses adhérentes aux parois de l'entonnoir; on les détache au moyen d'une baguette, et elles se rassemblent dans la douille de l'entonnoir; au moyen du robinet, on peut isoler le liquide avec facilité.

Le composé ainsi obtenu est une huile jaune, insoluble, épaisse, d'une odeur

sulfureuse irritante; sa composition est mal établie, car on n'a jamais pu le séparer du soufre qu'il tient en dissolution. S'il ne se séparait pas de soufre, la réaction pourrait être représentée par l'équation :

$$HCl + KS^5 = KCl + HS^5.$$

Mais il est plus exact d'écrire :

$$HCl + KS^5 = KCl + HS, S^x + S^{4-x}.$$

Le persulfure d'hydrogène brûle à l'air au contact d'une bougie allumée; il donne de l'eau et de l'acide sulfureux. Il se décompose lentement à la température ordinaire en acide sulfhydrique et soufre qui se dépose sous forme octaédrique; les corps pulvérulents tels que le charbon, l'or et le platine le décomposent. Les oxydes d'or et d'argent le détruisent en se décomposant eux-mêmes avec explosion. Il décolore la teinture de tournesol. Il se détruit très vite au contact des alcalis ou des sulfures alcalins ; les acides lui donnent de la stabilité; c'est pourquoi, dans sa préparation, il faut verser, par petites portions, le polysulfure alcalin dans l'acide chlorhydrique.

Toutes ces réactions, analogues à celles que présente l'eau oxygénée, permettent de penser que le persulfure d'hydrogène est un composé endothermique. On peut le démontrer par l'expérience suivante. Dans un verre contenant quelques centim. cubes de persulfure d'hydrogène, on projette un cristal de sulfure de sodium hydraté, et l'on agite. Le persulfure se décompose rapidement, et on peut constater, au moyen d'un thermomètre, que la température de la masse s'élève de plus de 20 degrés. (Sabatier, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. XXI, p. 56.)

En mesurant au calorimètre la chaleur dégagée dans une expérience analogue, M. Sabatier a trouvé que :

$$HS^n = S^{n-1} \text{ solide} + HS \text{ gaz}, \qquad \text{dégage } 2,65 \text{ calories.}$$

Donc la réaction inverse

$$HS \text{ gaz} + S^{n-1} \text{ sol} = HS^n, \qquad \text{absorbe } 2,65 \quad »$$

A partir de l'hydrogène et du soufre, on a :

$$H + S^n \text{ sol} = HS^n, \qquad \text{absorbe } 0,55 \text{ cal.}$$

Quand on prépare le persulfure par l'action de l'acide chlorhydrique sur les polysulfures, l'énergie consommée par sa formation est empruntée à celle qui résulte de la production du chlorure.

En s'appuyant sur les analogies que le persulfure d'hydrogène présente avec l'eau oxygénée, on lui a souvent attribué la formule HS^2.

M. Hofmann est parvenu à produire un persulfure d'hydrogène dont la composition répond exactement à HS^3; il ajoute, pour cela, une solution alcoolique de sulfhydrate sulfuré d'ammoniaque à une solution alcoolique de strychnine. Au bout de 12 heures, les parois du vase sont tapissées de longues aiguilles rouge orangé; si on les met en contact avec l'acide sulfurique, elles sont décolorées; l'eau en sépare ensuite des gouttes huileuses répondant à la formule HS^3. (*Deutsch. Chem. Gessellsch.*, 1869, p. 81.)

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

CHLORURES DE SOUFRE.

Le chlore et le soufre se combinent, avec une grande facilité, à la température ordinaire; il en résulte un liquide jaune rougeâtre qui peut être distillé sans décomposition.

Thomson et Berthollet qui, les premiers, ont étudié cette combinaison, n'ont pas donné sa composition avec exactitude. Elle n'a été connue que par les analyses de Buchholz et Davy d'une part, par celles de H. Rose, Dumas et Marchand qui ont été publiées plus tard. L'étude de cette combinaison a été reprise plus récemment par Carius, Hübner et Guérout, Michaelis, et en dernier lieu par MM. Isambert et Ogier.

Il résulte de cet ensemble de recherches que le composé formé par l'union directe du soufre et du chlore, lorsque le soufre est en excès, répond à la formule $S^4Cl^2 = 4$ vol.

Ce composé peut absorber du chlore en proportion variable avec la température à laquelle on le soumet. Quelques chimistes ont essayé de démontrer que, sous l'influence du chlore dissous, le chlorure S^4Cl^2 peut donner naissance à deux autres chlorures S^2Cl^2 et S^2Cl^4. Les dernières recherches faites sur ce sujet ne paraissent pas confirmer l'existence, à l'état de liberté, de ces deux combinaisons. Mais on connaît un assez grand nombre de chlorures doubles dans la composition desquels on peut les mettre en évidence.

PROTOCHLORURE DE SOUFRE.

$$S^4Cl^2 = 134$$
$$\text{Éq. en vol.} = 4$$

Préparation. — On fait arriver un courant très lent de chlore sec au fond d'une éprouvette à pied renfermant de la fleur de soufre (fig. 80). La combinaison a lieu immédiatement avec dégagement de chaleur ; le soufre fond, et on voit apparaître un liquide jaunâtre qui est le sous-chlorure. Il convient de refroidir l'éprouvette pour éviter l'élévation de température et d'arrêter l'opération avant que tout le soufre ait disparu. Comme le sous-chlorure formé maintient en dissolution un excès de soufre, on le distille et on le rectifie à plusieurs reprises jusqu'à ce que la température d'ébullition se maintienne fixe vers 139°.

Propriétés physiques. — Le chlorure de soufre est un liquide jaune rougeâtre dont la densité est 1,68 à 16°,7, et 1,7055 à 0°.

Le volume 1 de ce liquide à 0°, devient à t° :

$$1 + 0{,}0009591t - 0{,}000000038185t^2 + 0{,}0000000073186t^3.$$

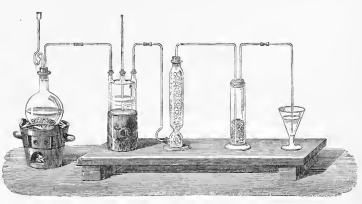


Fig. 80.

Au contact de l'humidité de l'air il fume faiblement, en même temps qu'il se charge d'acide chlorhydrique. Il est doué d'une odeur fétide ; sa vapeur provoque le larmoiement, elle agit énergiquement sur les organes de la respiration et détermine une toux violente. Sa saveur est âcre et amère.

Le chlorure de soufre bout, d'après Chevrier, à 136° sous la pression de 758 millimètres ; d'après Dumas, à 138° ; d'après Carius, à 138°-139°. On peut le distiller sans altération.

Sa densité de vapeur est 4,77 d'après Marchand, de 4,70 d'après Dumas.

Sa chaleur spécifique entre 70° et 12° est 0,220, d'après Ogier ; entre 20° et 5°, elle est 0,204, d'après Regnault.

Sa chaleur de vaporisation pour $S^4Cl^2 = 4$ vol. est 6,665 d'après Ogier.

Lorsqu'on fait digérer, dans un flacon bouché, du soufre en fleurs et du chlorure de soufre, on obtient un liquide de densité 1,7 renfermant 66,7 pour 100 de soufre ; par évaporation à l'air libre, le soufre se dépose en beaux cristaux. A chaud, la solubilité est plus considérable et la solution saturée de soufre l'abandonne à l'état cristallisé par refroidissement.

A la distillation, le sous-chlorure passe et le soufre en excès reste dans la cornue.

Le sous-chlorure de soufre dissout également le sélénium et le phosphore ; il est soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther.

Propriétés chimiques. — Mélangée à l'air dans un tube porté au rouge, la vapeur de chlorure de soufre brûle avec une flamme verdâtre ; il en résulte de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique anhydre et du chlore.

Lorsqu'on verse du chlorure de soufre dans l'eau, il tombe au fond du vase, et se détruit peu à peu en donnant de l'acide chlorhydrique, un dépôt de soufre et de

l'acide hyposulfureux qui ne tarde pas à se décomposer lui-même en soufre et acide sulfureux (Thomson).

Refroidi au-dessous de 0°, le chlorure de soufre absorbe les vapeurs d'anhydride sulfurique; un équivalent de chlorure se combine avec dix équivalents d'acide; le liquide ainsi obtenu peut dissoudre une plus grande quantité d'acide sulfurique anhydre, mais tout ce qui surpasse la proportion ci-dessus indiquée cristallise sans altération.

La combinaison $S^4Cl^2,10SO^3$ abandonne lentement à 0°, mais rapidement à 10° de l'acide sulfureux; il reste alors le composé connu sous le nom de *chlorure de pyrosulfuryle*. (H. Rose. *Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 291.)

$$S^4Cl^2,10SO^3 = 2S^2O^5Cl + 10SO^2.$$

Action du phosphore sur le chlorure de soufre. — Le phosphore est abondamment dissous par le chlorure de soufre S^4Cl^2. La solution, qui se fait avec dégagement de chaleur, est jaune, et dépose, après refroidissement, une grande quantité de phosphore chargé de soufre. Lorsqu'on chauffe cette solution, on observe subitement une réaction très violente. La masse entre en une vive ébullition et est ordinairement projetée hors du vase avec une sorte d'explosion et en s'enflammant.

Pour étudier cette réaction, Wöhler conseille de chauffer doucement du chlorure de soufre dans une cornue tubulée, remplie de gaz carbonique, et d'y ajouter peu à peu de petits fragments de phosphore. Le liquide s'échauffe fortement, et à chaque addition de phosphore, il distille un mélange de protochlorure et de chlorosulfure de phosphore qu'on recueille dans un récipient et qu'on sépare ultérieurement par distillation fractionnée. Peu à peu du soufre se dépose. La réaction étant terminée, on peut chauffer le liquide plus fortement; à la température de 126-127 degrés le chlorosulfure de phosphore $PhCl^3S^2$ distille seul.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du chlorure de soufre sur du phosphore fondu, il ne se forme que du protochlorure de phosphore qui distille, et un sublimé de sulfure de phosphore. (Wöhler, *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. XLIV, p. 56.)

D'après cette dernière expérience, on peut penser que le protochlorure de phosphore provient de l'action du phosphore sur le chlorosulfure. En prenant quelques précautions, on parvient à empêcher presque complètement la formation du chlorure phosphoreux; de sorte que cette réaction devient un procédé de préparation du chlorosulfure de phosphore.

Voici de quelle manière Chevrier conseille de faire l'expérience.

Dans un grand ballon de 7 à 8 litres, on verse du chlorure de soufre S^4Cl^2 qu'on chauffe jusqu'à ce que le liquide commence à bouillir. L'air du ballon étant en partie chassé, on y projette alors par petits fragments du phosphore dans la proportion de 1 équivalent de ce dernier corps pour 3 du premier. A chaque addition nouvelle le liquide entre en ébullition, mais la capacité du ballon empêche les vapeurs, qui sont très lourdes, d'arriver à l'extrémité du col, qu'on peut d'ailleurs fermer imparfaitement avec un entonnoir.

On agite le liquide après chaque addition de phosphore, en imprimant un mouvement gyratoire au ballon. A la fin de l'opération, il reste un liquide jaune qui

est presque exclusivement du chlorosulfure de phosphore tenant du soufre en suspension.

On le soumet à la distillation en mettant de côté la petite quantité qui passe d'abord au-dessous de 125 degrés, point d'ébullition du chlorosulfure de phosphore.

La réaction s'exprime par l'équation :

$$2Ph + 5S^4Cl^2 = 2PhCl^3S^2 + 8S.$$

Le trichlorure de phosphore, chauffé avec du chlorure de soufre à 160°, pendant six heures environ, donne le même chlorosulfure de phosphore avec formation de pentachlorure de phosphore :

$$5PhCl^3 + S^4Cl^2 = 4PhCl^3S^2 + PhCl^5 \text{ (Michaelis).}$$

Action de l'arsenic sur le chlorure de soufre. — En répétant la même expérience, mais en remplaçant le phosphore par l'arsenic, Chevrier a obtenu, avec du soufre, un liquide distillant à 130 degrés ; c'est le chlorure d'arsenic. La réaction, dans ce cas, se formule ainsi :

$$2As + 3S^4Cl^2 = 2AsCl^3 + 12S.$$

Elle peut être employée avantageusement pour la préparation du chlorure d'arsenic. (Chevrier, *C. R.*, t. LXIII, p. 1003.)

Action de l'antimoine sur le chlorure de soufre. — L'antimoine donne lieu à la même réaction que le phosphore et l'arsenic ; en prenant les précautions indiquées ci-dessus pour faire l'expérience, on obtient un mélange de chlorure d'antimoine et de soufre que l'on sépare par distillation. (Chevrier, *C. R.*, t. LXIV, p. 302.)

Les sulfures d'arsenic et d'antimoine, de même que le sulfure d'étain, sont aussi attaqués énergiquement par le chlorure de soufre ; il en résulte des chlorures doubles qui seront étudiés plus loin.

Plusieurs métaux décomposent également le chlorure de soufre ; ils sont transformés en chlorures et le soufre est mis en liberté ; la décomposition est d'autant plus facile que le chlorure est plus volatil.

Le sodium et le magnésium n'ont pas d'action, même à l'ébullition du chlorure de soufre, tandis que l'aluminium réagit vivement sous l'influence d'une faible chaleur ; il distille un liquide brun rougeâtre, duquel se déposent des cristaux appartenant à une combinaison de chlorure de soufre et de chlorure d'aluminium. L'étain est attaqué avec violence, et transformé en bichlorure d'étain. Le zinc, le fer, le nickel et le cuivre ne sont que lentement transformés en chlorures. (Baudrimont, *C. R.*, t. LXIV, p. 368.)

Composition. — On décompose par l'eau un poids donné de chlorure de soufre ; on y ajoute ensuite une assez notable quantité d'acide nitrique fumant ; en n'employant que l'acide nitrique ordinaire, on a des pertes notables de soufre (Ogier). Le chlore et l'acide sulfurique sont alors dosés par les méthodes ordinaires.

	Dumas Marchand	H. Rose	Buchholz	Calculé	
S^4	47.5	47.46	47.4	47.49	64
Cl^2.	52.5	52.98	52.6	52.51	71
	100.0	100.44	100,0	100,00	135

La densité de vapeur du chlorure de soufre étant égale à $\frac{1}{2} \times 135 \times 0,069 = \frac{1}{2}$ $9,24 = 4,62$, la formule S^4Cl^2 correspond à 4 volumes, et ces 4 volumes résultent de la combinaison de 4 vol. de vapeur de soufre avec 4 vol. de chlore.

4 vol. de vap. de S	$= 4 \times 2,22$	$=$	8,88
4 vol. de Cl.	$= 4 \times 2,44$	$=$	9,76
			18,64
4 vol. de vap. de S^4Cl^2	$= 4 \times 4,688$	$=$	18,752

Chaleur de formation. — M. Ogier a déterminé la chaleur de formation du chlorure de soufre en faisant la synthèse de ce composé par l'union du chlore et du soufre, au sein d'un calorimètre. Il a pris la précaution d'opérer en vase clos afin d'éviter les pertes dues à l'entraînement du chlorure de soufre par le chlore.

Il a trouvé ainsi que :

S^4 sol. + Cl^2 gaz	$=$	S^4Cl^2 liq.	dégage	17,6 cal.
S^4 sol. + Cl^2 gaz	$=$	S^4Cl^2 gaz.	»	11,0 »
S^4 gaz + Cl^2 gaz	$=$	S^4Cl^2 gaz.	»	16,2 »

Usages. — Le chlorure de soufre est employé pour vulcaniser le caoutchouc. A cet effet, on plonge les objets en caoutchouc convenablement nettoyés dans un mélange de 100 parties de sulfure de carbone et 2 1/2 parties de chlorure de soufre. On les retire au bout d'une minute et on chasse l'excès de sulfure de carbone et les traces d'acide chlorhydrique au moyen d'un courant d'air dans une chambre chauffée à 22°-25°. Une fois secs, les objets ainsi traités sont plongés de nouveau dans le bain pendant 1 1/2 minute, et séchés comme la première fois ; ils sont ensuite lavés avec des dissolutions alcalines faibles et enfin avec de l'eau ordinaire.

On remplace fréquemment, dans cette opération, le sulfure de carbone par la benzine.

Le chlorure de soufre n'est cependant pas indispensable pour la vulcanisation du caoutchouc. Fréquemment, on se borne à passer sous des rouleaux les pièces de caoutchouc saupoudrées de soufre en fleurs ; on les chauffe ensuite à une température convenable,

Le caoutchouc vulcanisé possède toutes les propriétés du caoutchouc naturel sans en avoir les inconvénients; en particulier, il conserve la même élasticité à toutes les températures ; il ne se ramollit pas sous l'action de la chaleur et ne durcit pas par le froid.

ACTION DU CHLORE SUR LE CHLORURE DE SOUFRE

RECHERCHES SUR L'EXISTENCE DES CHLORURES S^2Cl^2 et S^2Cl^4.

Le chlorure jaune S^4Cl^2 est susceptible d'absorber le chlore en quantités considérables, mais variables avec la température de l'expérience. Les premiers chimistes qui ont étudié ce phénomène ont cherché à isoler du liquide ainsi saturé de chlore une ou plusieurs combinaisons plus riches en chlore que S^4Cl^2.

L'existence d'un chlorure correspondant à la formule S^2Cl^2 a été signalée par Davy, Berthollet et Dumas.

Pour isoler ce composé, on peut, d'après Dumas, faire passer un courant de chlore à refus dans de la fleur de soufre et distiller ensuite le produit à 60–70° au bain-marie. Il convient de recommencer plusieurs fois cette même opération dans un courant de chlore afin d'éviter la présence du chlorure S^4Cl^2 qui est toujours entraîné par la vapeur.

Le liquide ainsi obtenu est rouge grenat, très fluide, à forte tension; il bout à 64°; sa densité à l'état liquide est 1,620; sa densité de vapeur 3,67, 3,70. Dissous dans l'acide nitrique fumant, il a donné à l'analyse :

S	—	31,2	—	32
Cl	—	68,8	—	81
		100,0		103

Il en résulte que ce composé a pour formule S^2Cl^2, correspondant à 4 volumes. (Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), tome XLIX, page 204.)

Plus tard, Henri Rose et Marchand ont nié l'existence de ce chlorure, en s'appuyant sur ce fait que l'absorption du chlore varie suivant la température, et que le produit final n'a pas, comme l'avait dit Dumas, un point d'ébullition constant.

Carius, ayant repris le même sujet, a constaté qu'on ne peut pas isoler le chlorure rouge S^2Cl^2 par distillation; car le thermomètre s'élève d'une manière continue pendant l'expérience jusqu'à 138°-139°; le liquide qui distille possède alors la composition du chlorure jaune S^4Cl^2.

Ce chimiste a alors cherché à démontrer que le liquide rouge considéré jusqu'alors comme S^2Cl^2 se comporte comme un mélange de sous-chlorure S^4Cl^2 et d'un chlorure plus riche en chlore S^2Cl^4 :

$$3S^2Cl^2 = S^4Cl^2 + S^2Cl^4.$$

L'existence de ce nouveau chlorure S^2Cl^4 lui parut démontrée par l'analyse d'un certain nombre de réactions chimiques.

Il constata, en effet, la présence du chlorure de thionyle $S^2O^2Cl^2$ dans l'action du

chlorure rouge S^2Cl^2 sur les benzoates; cela peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$S^2Cl^4 + C^{14}H^5MO^4 = C^{14}H^5O^2Cl + MCl + S^2O^2Cl^2.$$

L'action du chlorure rouge de soufre sur l'alcool ordinaire et sur l'esprit-de-bois conduit à la même conclusion. L'analyse montre qu'on trouve dans les produits de la réaction : 1° S^2Cl^2; 2° SOCl, HCl, et C^2H^3Cl, ce qui suppose encore une réaction due à S^2Cl^4, et qui s'exprime d'après l'équation :

$$S^2Cl^4 + C^4H^6O^2 = C^4H^5Cl + HCl + S^2O^2Cl^2.$$

Toutefois, dans ce cas, la présence du chlorure de thionyle peut être masquée par la réaction secondaire :

$$S^2O^2Cl^2 + C^4H^6O^2 = C^4H^5Cl + HCl + 2SO^2.$$

Carius, en déterminant la composition des différents chlorures de soufre saturés de chlore à des températures de plus en plus basses, a montré que la quantité de chlore absorbée va en augmentant, qu'elle arrive à être supérieure à S^2Cl^2, et qu'à température suffisamment basse on doit pouvoir obtenir le composé S^2Cl^4.

Hübner et Guéroult, en faisant passer un courant d'acide carbonique dans du sous-chlorure saturé de chlore à basse température, ont obtenu un liquide dont la composition répond à S^2Cl^2, et ont conclu à la non-existence du bichlorure S^2Cl^4. (*Zeitschrift für Chemie*, 1870, p. 455.)

Michaelis et Schifferdecker, reprenant les idées de Carius, ont cherché, à leur tour, à démontrer l'existence du chlorure S^2Cl^4 par l'action du chlorure de soufre saturé de chlore sur l'acide sulfurique anhydre.

22 grammes de sous-chlorure S^4Cl^2 furent saturés de chlore à la température de — 19° ; ils firent distiller ensuite dans ce liquide 50 grammes d'acide sulfurique anhydre, préalablement dissous dans un poids égal d'acide monohydraté, en prenant soin d'effectuer cette distillation dans un courant de chlore. Après avoir chassé le chlore dissous au moyen d'un courant d'acide carbonique, le produit de l'opération fut soumis à la distillation fractionnée. Ils obtinrent ainsi : 50 grammes du composé $S^2O^5Cl^2$ et 22 grammes de chlorure de thionyle $S^2O^2Cl^2$, nombres qui s'accordent parfaitement avec la formule :

$$S^2Cl^4 + 2S^2O^6 = S^2O^2Cl^2 + 2S^2O^5Cl.$$

La petite quantité d'acide sulfureux qui apparaît vers la fin de l'opération est due à l'action secondaire de SO^3 sur $S^2O^2Cl^2$.

Les nombres obtenus ci-dessus ont donc permis à ces deux chimistes d'admettre l'existence du chlorure S^2Cl^4, à la température de — 19°, en partie dissocié peut-être en S^2Cl^2 et Cl^2, ce qui s'accorderait bien d'ailleurs avec l'expérience d'Hübner et Guéroult.

Par des recherches ultérieures, ils sont même parvenus à démontrer que le chlorure de soufre maintenu à — 20°, et ensuite saturé de chore, arrive à avoir exactement la composition représentée par S^2Cl^4. Ils sont arrivés à ce résultat par la

pesée directe du chlore absorbé après la saturation de S^4Cl^2 à — 20°, et par l'analyse du liquide provenant de cette saturation.

Ce liquide, qui a ainsi pour composition S^2Cl^4, est brun jaunâtre ; sa couleur le distingue facilement de celle, beaucoup plus rouge, de S^2Cl^2.

Retiré du mélange réfrigérant, il bout et perd du chlore.

Sa décomposition est progressive à mesure que sa température s'élève. A + 10°, sa composition répond à la formule S^2Cl^2.

Michaelis et Schifferdecker admettent alors qu'entre — 20° et + 10°, le chlorure S^2Cl^4 se décompose en chlorure S^2Cl^2 et Cl^2 ; et que depuis + 10° jusqu'à 136°, le chlorure S^2Cl^2 se décompose à son tour en S^4Cl^2 et Cl^2.

Cette opinion est d'ailleurs basée sur les nombres ci-dessous, résultant de l'analyse du chlorure de soufre saturé de chlore à différentes températures.

Décomposition de S^2Cl^4.

Temp.	SCl^4	SCl^2
— 22°	100,00	0,00
— 15	41,95	58,05
— 10	27,62	72,58
— 7	21,97	78,03
— 2	11,95	88,07
+ 0,7	8,87	91,15
+ 6,2	2,45	97,57

Décomposition de S^2Cl^2.

Temp.	S^2Cl^2	S^4Cl^2
+ 20°	95,45	6,55
30	87,22	12,78
50	75,41	24,59
65	66,78	33,22
85	54,06	45,94
90	26,48	73,52
100	19,45	80,55
110	12,35	87,65
120	5,44	94,56
130	0,00	100,00

Toutefois ces nombres, d'après la manière dont ils ont été obtenus, ne prouvent nullement que le composé S^2Cl^4 se dissocie, entre — 20° et + 10°, en chlore et chlorure S^2Cl^2, comme l'écrivent les auteurs qui les ont déterminés, et une simple dissolution de chlore dans le chlorure S^2Cl^2 se comporterait de la même façon. De même, rien n'indique que S^2Cl^2 se dissocie au-dessus de + 10° en S^4Cl^2 et Cl^2.

Les recherches de M. Isambert sont venues démontrer précisément le contraire pour ce dernier composé S^2Cl^2.

Dans les expériences de ce savant, le chlorure de soufre chargé de chlore est placé dans un matras d'essayeur auquel est soudé latéralement un tube barométrique. Le col du matras, étiré à la lampe, étant fermé, on dégage du chlore pour chasser l'air de l'appareil. Le tube barométrique qui plonge d'abord dans l'acide sulfurique est plongé ensuite dans le mercure lorsque la colonne qu'il contient est suffisante pour protéger le mercure contre l'action du chlore.

En chauffant le chlorure de soufre de manière à chasser à diverses reprises une partie du chlore, après avoir mesuré les tensions du gaz libre, il a obtenu la série des tensions suivantes ; une expulsion de gaz ayant toujours lieu entre deux mesures consécutives :

Températures.	Tensions du chlore.
8°,5	594mm
9°,5	575
10°,0	521
10°,0	471

Après une expulsion plus prolongée :

4°	358mm
7°,5	304
7°,5	272
2°,5	234
4°,7	215[1]
9°,5	158
10°,0	125

Il résulte de ces nombres que la tension du chlore dégagé varie constamment avec la quantité de chlore que renferme le chlorure de soufre.

M. Isambert en conclut qu'il n'existe qu'un seul chlorure de soufre, celui qui a pour formule S^2Cl^2, dans lequel le chlore se dissout en proportion considérable à basse température.

Les recherches calorimétriques de M. Ogier conduisent à la même conclusion. Ce chimiste a, en effet, constaté qu'à la température des expériences calorimétriques, on ne peut dissoudre dans le chlorure de soufre plus de $\frac{1}{4}$ d'équivalent de chlore, ce qui dégage, pour Cl, + 2,9 cal., nombre de même ordre que la dissolution des gaz dans les liquides. Le chlorure S^2Cl^2, s'il existe, est donc à la température ordinaire dans un état de décomposition presque complet.

De ce que ces chlorures ne paraissent pas devoir exister à l'état de liberté, il ne s'ensuit pas qu'ils ne puissent exister en combinaison avec d'autres composés. On connaît au contraire un assez grand nombre de combinaisons de ce genre ; nous allons les passer successivement en revue.

1. L'analyse du liquide a donné alors pour S^2, 1,44 de Cl.

BICHLORURE DE SOUFRE.

En combinaison

S^2Cl^2.

Action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre. — Sulfure d'azote. — I. Combinaisons du sulfure d'azote avec le bichlorure de soufre. — Cette action a été étudiée pour la première fois par Soubeyran en 1837. Ce chimiste a pu de cette façon mettre en évidence un composé nouveau, le *sulfure d'azote*, auquel il a attribué la formule AzS^3. Fordos et Gélis, qui ont repris plus tard l'étude de ce composé, ont montré que sa véritable formule était AzS^2; ils ont fait connaître en même temps quelques combinaisons du sulfure d'azote avec des chlorures de soufre.

Pour obtenir du sulfure d'azote, d'après la méthode de ces deux chimistes, on fait arriver du gaz ammoniac dans du chlorure de soufre dissous dans 8 à 10 fois son volume de sulfure de carbone. Dès le début de l'opération, on constate la formation d'une certaine quantité de soufre, de sulfure d'azote et de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sulfure d'azote prenant naissance, avec du soufre, en présence du chlorure de soufre en excès, forme avec ces deux corps différentes combinaisons colorées en jaune ou en rouge; aussi la liqueur se fonce-t-elle de plus en plus. Mais toutes ces combinaisons sont facilement détruites par l'ammoniaque en excès. Il convient d'arrêter l'opération lorsque la couleur de la liqueur est redevenue d'un jaune orangé; un trop grand excès d'ammoniaque décomposerait le sulfure d'azote. Comme le sulfure d'azote est moins soluble que le soufre dans le sulfure de carbone, c'est lui qui cristallise le premier.

Quel que soit l'état de chloruration du chlorure de soufre employé, le résultat final est toujours le même, sauf la quantité de soufre mise en liberté (Fordos et Gélis) :

$$3S^4Cl^2 + 8AzH^3 = 2AzS^2 + 8S + 6AzH^4Cl.$$

Le sulfure d'azote forme des cristaux transparents, d'un jaune doré, appartenant au prisme rhomboïdal (Nicklès). Il détone par le choc, ou spontanément à la température de 160°. Insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, il se dissout bien dans le sulfure de carbone. 1000 parties de sulfure de carbone dissolvent 15 parties de sulfure d'azote. Cette dissolution s'altère rapidement en donnant du soufre et du sulfure de cyanogène. L'air humide ainsi que les dissolutions alcalines le décomposent rapidement.

Le sulfure d'azote forme des combinaisons qu'on peut obtenir à l'état cristallisé, soit avec le protochlorure de soufre S^4Cl^2, soit avec le bichlorure S^2Cl^2. Ces dernières seulement ont été bien étudiées par Fordos et Gélis. Ce sont les seules que nous décrirons.

Elles sont au nombre de trois. Elles prennent naissance soit par le mélange de leurs composants préalablement dissous dans le sulfure de carbone, soit par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre.

La première a pour formule S^2Cl^2,AzS^2; elle se forme en présence d'un excès de chlorure de soufre, et elle cristallise facilement. Exposés à l'air, ces cristaux abandonnent une partie de leur chlorure de soufre, pour former la combinaison

$$S^2Cl^2,2AzS^2.$$

Si on chauffe alors le mélange des deux substances dans un tube fermé, la première se sublime sous forme de longues aiguilles d'un jaune orangé.

La deuxième combinaison a pour formule $S^2Cl^2,2AzS^2$; elle s'obtient en cristaux rouge cochenille, en grande quantité dans la préparation du sulfure d'azote. Elle est altérable à l'air. A 100°, elle se transforme dans la combinaison suivante.

La troisième combinaison $S^2Cl^2,3AzS^2$ s'obtient directement en présence d'un excès de sulfure d'azote; en présence de l'eau, elle se décompose et donne un corps d'un très beau bleu.

L'alcool potassé se comporte d'une façon analogue en donnant une couleur améthyste passagère.

Indépendamment des combinaisons décrites ci-dessus, Soubeyran a fait connaître deux combinaisons du bichlorure de soufre S^2Cl^2 avec l'ammoniaque.

Ces combinaisons se formeraient directement par l'action des deux corps en prenant soin d'éviter toute élévation de température, et en n'agissant que sur peu de matière à la fois. Suivant que l'un ou l'autre des deux corps est en excès, on obtiendrait le composé $S^2Cl^2,2AzH^3$, ou bien le composé $S^2Cl^2,4AzH^3$.

Fordos et Gélis, en analysant avec soin l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre plus ou moins chargé de chlore, ont montré que ces composés n'existent pas.

II. *Combinaison du bichlorure de soufre avec le chlorure d'arsenic.* — Cette combinaison a été obtenue par Henry Rose en faisant passer un courant de chlore sur de l'orpiment As^2S^3; on obtient ainsi un liquide brun dont la composition répond à la formule $As^2Cl^6 + 5S^2Cl^2$. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, p. 278 et suivantes.)

III. *Combinaisons du bichlorure de soufre avec les carbures d'hydrogène.* — Guthrie a obtenu avec l'éthylène le composé qui a pour formule C^4H^4,S^2Cl^2, et avec l'amylène celui qui a pour formule $C^{10}H^{10},S^2Cl^2$. La description de ces composés sera faite avec celle des carbures d'hydrogène qui s'y rattachent.

TÉTACHLORURE DE SOUFRE.

En combinaison

$$S^2Cl^4.$$

I. *Combinaisons du tétrachlorure de soufre avec les chlorures d'étain, de titane et d'antimoine.* — H. Rose a constaté que lorsqu'on mélange avec précaution les bichlorures d'étain et de titane avec le chlorure de soufre, si on refroidit

ensuite ce mélange on obtient des combinaisons cristallisées qui se détruisent d'ailleurs facilement lorsque la température s'élève.

La difficulté de les séparer du chlorure de soufre dont elles sont imprégnées a déterminé H. Rose à adopter un autre mode de préparation. Il est parvenu à les obtenir en faisant passer un courant de chlore sec sur les sulfures correspondants.

Le sulfure est disposé dans une boule en verre à laquelle se trouve soudé un large tube effilé à ses deux extrémités ; ce tube est en communication par son extrémité libre avec un tube desséchant pour éviter l'accès de l'air humide. Pendant qu'on fait passer le courant de chlore, il suffit de chauffer légèrement la boule : la combinaison se forme et distille dans le tube. A la fin de l'opération, on chasse le chlore par un courant d'air, et on ferme le tube à ses deux extrémités effilées.

1° *Sulfure d'étain.* — Le composé formé par l'action du chlore sur le sulfure d'étain a pour formule $Sn^2Cl^4,2S^2Cl^4$; il forme de gros cristaux jaunes, répandant à l'air des fumées plus intenses que celles du chlorure d'étain ; l'eau le décompose en produisant une dissolution laiteuse due au soufre ; cette dissolution contient en outre les acides sulfurique, chlorhydrique et hyposulfureux, lequel ne tarde pas à se décomposer en soufre et acide sulfureux. De plus l'acide sulfhydrique en précipite du bisulfure d'étain, ce qui a fait admettre à Rose que l'étain se trouve dans la combinaison à l'état de bichlorure $SnCl^2$.

Ces cristaux sont intégralement dissous par l'acide azotique de concentration moyenne et le soufre y est transformé en acide sulfurique. On peut aisément doser, par les procédés ordinaires, les éléments contenus dans cette dissolution.

2° *Sulfure de titane.* — La combinaison obtenue au moyen de ce sulfure a pour formule $Ti^2Cl^4+2S^2Cl^4$; elle est solide, amorphe, d'un jaune clair.

Au contact de l'air, de l'eau et de l'acide azotique, elle se comporte comme la combinaison précédemment étudiée, mais elle est moins stable qu'elle sous l'action de la chaleur.

Portée, en effet, à une température un peu élevée, elle dégage du chlorure de soufre, et il reste une combinaison plus riche en chlorure de titane.

3° *Sulfure d'antimoine.* — Ce sulfure est attaqué par le chlore, sous l'influence d'une douce chaleur et transformé par le chlore en excès en une masse blanche pulvérulente, non cristalline. Le composé ainsi formé a pour formule

$$2SbCl^5,3S^2Cl^4.$$

Il est aisément décomposé par la chaleur en chlore, chlorure de soufre et chlorure d'antimoine. Aussi est-il difficile d'obtenir la combinaison débarrassée de ce dernier chlorure.

On a vu ci-dessus que le sulfure d'arsenic donne un composé contenant le bichlorure S^2Cl^2 et non le tétrachlorure comme les sulfures précédents. (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXX, p. 278 et suiv.)

II. *Combinaison du tétrachlorure de soufre* S^2Cl^4 *avec le chlorure d'iode* ICl^3. — Cette combinaison, qui a pour formule S^2Cl^4,ICl^3, a été étudiée par Weber (*Pogg. Ann.*, t. CXXVIII, p. 459). Pour l'obtenir, il suffit de faire passer un courant de

chlore dans une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone jusqu'à ce que la liqueur soit devenue d'un rouge de vin ; pour purifier les cristaux qui se déposent par l'évaporation du sulfure de carbone, on les dispose dans un long tube effilé où l'on fait circuler du chlore jusqu'à ce que les cristaux n'adhèrent plus aux parois.

On obtient ainsi des prismes d'un rouge orangé ressemblant à ceux de chromate de potasse. Chauffés dans un tube ouvert, ils se décomposent en dégageant du chlore, du chlorure d'iode et du chlorure de soufre; dans un tube fermé, ils fondent, et donnent un liquide brun.

L'eau les décompose violemment avec dépôt de soufre ; l'acide azotique les dissout intégralement.

III. *Combinaison du tétrachlorure de soufre* S^2Cl^4 *avec le chlorure d'aluminium.* — Cette combinaison a été également étudiée par Weber ; pour l'obtenir, on chauffe d'abord modérément un mélange de chlorure d'aluminium et de protochlorure de soufre, et on fait passer dans la masse rouge ainsi obtenue un courant de chlore à une température un peu plus élevée. Il se produit ainsi une huile jaune qui finit par cristalliser. Les cristaux ainsi obtenus ont pour composition

$$Al^2Cl^3,S^2Cl^4.$$

Ils sont décomposables par l'eau. (*Ann. de Pogg.*, t. CIV, p. 421.)

BROMURE DE SOUFRE.

$$S^4Br^2 = 224.$$

Ce bromure de soufre qui correspond au chlorure de soufre S^4Cl^2, par sa composition comme par ses propriétés, est la seule combinaison de brome et de soufre dont on puisse garantir l'existence.

On l'obtient en dissolvant 64 parties de soufre dans 160 parties de brome. L'union des deux corps est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur que l'on peut rendre plus sensible par l'agitation.

Le bromure de soufre ainsi obtenu est un liquide rouge très foncé et transparent ; d'après une remarque de Michaelis, il ne contracte, comme le mercure, aucune adhérence avec le verre ; son odeur rappelle celle du chlorure de soufre. Sa densité est 2,629. (Hannay.)

Le bromure de soufre ne peut pas être distillé sans éprouver une décomposition partielle.

D'après Muir, la distillation commence à 60°, mais le thermomètre s'élève rapidement à 190°. Entre 190 et 220°, on distille environ la moitié du liquide ; le résidu est constitué par une masse brune et visqueuse.

La fraction qui a distillé entre 190° et 200°, convenablement rectifiée, contient 70,59 pour 100 de brome ; celle dont le point d'ébullition est entre 180° et 185° a donné à l'analyse 19,71 à 20,10 pour 100 de soufre. Or, la formule S^4Br^2 exige 71,38 de brome et 28,62 de soufre. Il en résulte donc que le point d'ébullition du bromure de soufre est voisin de 200° (Muir). Michaelis le place entre 210° et 220°.

Sous l'action de la chaleur, le bromure de soufre dissout une forte proportion de soufre, et l'abandonne par refroidissement à l'état cristallisé. Mis au contact de l'eau, il tombe d'abord au fond, puis se décompose lentement en acide sulfureux, soufre et acide bromhydrique; si l'eau est chaude, la décomposition est faite très rapidement; elle peut même être accompagnée d'une petite explosion.

Exposé en couche mince au contact de l'air, il se décompose aussi avec lenteur et fournit alors de très beaux cristaux de soufre solubles dans le sulfure de carbone.

L'ammoniaque décompose le bromure de soufre; cette réaction, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur, donne naissance à de l'azote, du soufre et du bromure d'ammonium.

Une dissolution de bromure de soufre dans le sulfure de carbone, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque, s'échauffe suffisamment pour être portée à l'ébullition; si la dissolution contient du phosphore, elle s'enflamme au contact de l'ammoniaque. C'est à une telle dissolution que Guyot a donné le nom de *nouveau feu lorrain.*

Le bromure de soufre est décomposé par le phosphore ordinaire, avec production de bromure de phosphore et de soufre; sous l'action de la chaleur cette décomposition se fait avec explosion.

Le phosphore amorphe est au contraire sans action sur le bromure de soufre.

La proportion de brome qui peut se combiner avec le soufre ne peut surpasser celle qui répond à la formule S^4Br^2. En effet, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans du bromure de soufre contenant du brome en excès, et porté aux températures de 15°, 50° ou 90°, le résidu a toujours pour composition S^4Br^2. Si l'on répète la même opération, en refroidissant le bromure de soufre additionné de brome au moyen d'un mélange réfrigérant, on n'obtient aucun produit de composition constante (Muir).

Chaleur de formation. — M. Ogier a trouvé par synthèse directe que

S^2 sol. + Br liq. = S^2Br liq. dégage. . . . . 1,0 cal.
S^2 sol. + Br gaz. = S^2Br liq. dégage. . . . . 5,0 cal.

On sait que le bromure de soufre ne peut être distillé sans altération.

L'addition d'un deuxième équivalent de brome au bromure de soufre a nettement dégagé une très petite quantité de chaleur, soit 0,25 cal., tandis que le troisième équivalent n'a produit aucune variation thermique.

S'il existe un second bromure, il est donc formé avec un dégagement de chaleur très petit, à partir du premier, comme pour le chlorure.

IODURES DE SOUFRE.

L'iode et le soufre se mélangent aisément par la fusion en toutes proportions, et leur union dégage de la chaleur; abandonnées au refroidissement, ces masses fondues se solidifient en prenant une structure cristalline, rayonnée, semblable au sulfure d'antimoine naturel; elles perdent de l'iode au contact de l'air (d'après Gay-Lussac, elles fondent à 60°). Si leur refroidissement est assez lent, elles se

divisent quelquefois en plusieurs parties de densité différente et d'inégale richesse en iode. L'alcool leur enlève, en très peu de temps, la totalité de l'iode qu'elles contiennent. — La fusion de l'iode et du soufre ne semble donc pas permettre d'obtenir une combinaison définie de ces deux éléments.

Iodure, S^4I^2. — Guthrie a obtenu cette combinaison par l'action de l'iodure d'éthyle sur le chlorure de soufre S^4Cl^2 :

$$S^4Cl^2 + 2C^4H^5(HI) = S^4I^2 + 2(C^4H^5,HCl).$$

On enferme dans un tube scellé à la lampe environ 2 1/2 parties d'iodure d'éthyle et 1 partie de chlorure de soufre, de manière à avoir un petit excès d'iodure d'éthyle, et on laisse ces deux substances réagir l'une sur l'autre pendant douze heures.

Après avoir ouvert le tube, il suffit de chasser le chlorure d'éthyle sous l'action de la chaleur de la main pour obtenir des cristaux tabulaires de sulfure d'iode brillants comme les cristaux d'iode.

Lorsqu'on laisse le chlorure de soufre et l'iodure d'éthyle réagir l'un sur l'autre au contact de l'air atmosphérique, le chlorure d'éthyle se volatilise au fur et à mesure de sa formation, et les cristaux de sulfure d'iode que l'on obtient ainsi sont souillés par les produits de l'action de l'air sur le chlorure de soufre.

Hexaiodure de soufre, S^2I^6. — Ce composé se forme par l'évaporation lente, à basse température, d'une dissolution de soufre et d'iode dans le sulfure de carbone. Si l'iode est en excès, c'est lui qui cristallise le premier; si c'est le soufre, les premiers cristaux formés appartiennent à l'iodure de soufre.

L'hexaiodure de soufre cristallise en forme de tables d'un gris noirâtre; ces cristaux sont isomorphes avec ceux de l'iode. Au contact de l'air, ils abandonnent la totalité de l'iode qu'ils contiennent, et laissent un squelette de soufre qui conserve les arêtes et les angles des cristaux primitifs.

Ils cèdent aussi facilement leur iode soit à l'alcool, soit à une dissolution alcaline concentrée.

Chaleur de formation. — M. Ogier a constaté :

1° Que le mélange des solutions d'iode et de soufre dans le sulfure de carbone ne donne lieu à aucun dégagement appréciable de chaleur;

2° Que la dissolution de S^4I^2 dans 150 équivalents de sulfure de carbone absorbe..... 2,8 calories.

Ce nombre est égal à la somme des chaleurs de dissolution de l'iode et du soufre dans le sulfure de carbone.

Il en résulte que, les éléments étant solides, le composé serait formé avec un dégagement de chaleur très voisin de zéro.

Ce chiffre s'élèverait à 5,4 cal. à partir de l'iode gazeux, et à 8,3 cal. à partir de l'iode et du soufre gazeux.

FLUORURE DE SOUFRE.

Ce composé se formerait, d'après Dumas, en distillant du fluorure de plomb avec du soufre. (*Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. XXXI, p. 433.)

D'après Gore, un fluorure de soufre prend aussi naissance en même temps que du sulfure d'argent par l'action du soufre sur le fluorure d'argent fondu. Ce fluorure est gazeux, non liquéfiable à 0° sous la pression ordinaire. Il attaque le verre et répand d'épaisses fumées au contact de l'air; son odeur rappelle à la fois celle du chlorure de soufre et celle de l'acide sulfureux. (*Chem. News*, t. XXIV, p. 291, ou *Bull. Soc. Chim.* t. XIII, p. 187.)

OXYCHLORURES DE SOUFRE

CHLORURE DE THIONYLE.

$$S^2O^2Cl^2 = 119.$$

Le perchlorure de phosphore absorbe le gaz sulfureux sec avec dégagement de chaleur et production d'un liquide incolore et fortement réfringent. Persoz et Bloch ont envisagé ce liquide comme une combinaison de perchlorure de phosphore et d'acide ulfureux $PhCl^5,S^2O^4$. (*R. C.*, tome XXVIII, p. 86.) H. Schiff a montré que ce liquide n'était autre qu'un mélange d'oxychlorure de phosphore et d'un liquide volatil très fortement réfringent qu'il a nommé *chlorure de thionyle*. L'étude complète des propriétés de ce composé est due à Carius.

Préparation. — 1. Schiff prépare le chlorure de thionyle en faisant arriver un courant d'acide sulfureux sec dans du perchlorure de phosphore. Le chlorure de thionyle qui bout à 78° se sépare par distillation fractionnée de l'oxychlorure de phosphore qui bout à 110° :

$$2SO^2 + PhCl^5 = S^2O^2Cl^2 + PhCl^3O^2.$$

(*Ann. der Chem. und Pharm.*, t. CII, p. 111.)

Dans une cornue tubulée reliée à un appareil de distillation à reflux, on introduit 500 grammes environ de perchlorure de phosphore sec et débarrassé de protochlorure; on y fait arriver l'acide sulfureux sec par la tubulure.

Le perchlorure se liquéfie peu à peu; la réaction dégage d'abord de la chaleur, mais au bout de quelque temps il faut chauffer et agiter pour qu'elle puisse continuer.

Quand elle est terminée, le liquide continue d'absorber l'acide sulfureux; comme la présence de ce composé rend plus difficile la séparation du chlorure de thionyle

et de l'oxychlorure de phosphore, il importe de supprimer le courant gazeux dès que tout le perchlorure de phosphore a été liquéfié.

On soumet alors le liquide ainsi obtenu à la distillation fractionnée, ce qui donne environ 80 pour 100 de chlorure de thionyle presque pur. Le reste distille entre 80° et 100°; on le conserve pour une nouvelle opération.

La présence de l'acide sulfureux dans le chlorure de thionyle se reconnaît à la coloration jaune du liquide; pour l'éliminer, on redistille ce liquide plusieurs fois dans l'appareil à reflux et on rejette les premières parties qui passent à la distillation. — Le chlorure de thionyle ainsi préparé contient toujours des traces d'oxychlorure de phosphore.

II. Carius prépare le chlorure de thionyle par l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore sur un sulfite :

$$2(SO^2,ONa) + 2PhCl^5 = S^2O^2Cl^2 + 2NaCl + 2PhCl^3O^2$$
$$6(SO^2,ONa) + 2PhCl^3O^2 = 3S^2O^2Cl^2 + 2(PhO^5,3NaO).$$

III. La préparation qui donne les meilleurs résultats est due à Michaelis et Schifferdecker; elle consiste dans la réaction du chlorure de soufre, auquel ils attribuent la formule S^2Cl^4 sur l'acide sulfurique anhydre :

$$S^2Cl^4 + 2SO^3 = S^2O^2Cl^2 + 2SO^2 + 2Cl.$$

Il se forme toujours en même temps du chlorure de pyrosulfuryle dû à la réaction du chlorure de thionyle sur l'acide sulfurique :

$$S^2O^2Cl^2 + 3SO^3 = S^2O^5Cl + 3SO^2.$$

Dans un matras contenant du chlorure de soufre ordinaire, S^4Cl^2, et refroidi par un mélange de glace et de sel marin, on fait passer un courant de chlore à saturation. On fait ensuite distiller dans le liquide ainsi obtenu de l'anhydride sulfurique dissous, pour plus de commodité, dans de l'acide sulfurique monohydraté. Le chlorure de thionyle, qui bout à 78°, se sépare aisément du chlorure de pyrosulfuryle bouillant à 145°; on le débarrasse aussi par distillation fractionnée du chlorure de soufre qu'il dissout et qui lui donne une teinte jaune.

Le rendement est de 80 pour 100 du poids théorique.

IV. Le chlorure de thionyle se forme aussi dans la réaction du chlorure de phosphore sur le chlorure de sulfuryle (Michaelis) :

$$S^2O^4Cl^2 + PhCl^3 = S^2O^2Cl^2 + PhCl^3O^2.$$

Il résulte encore d'une transformation moléculaire de l'oxytétrachlorure de soufre :

$$S^4O^6Cl^4 = S^2O^4Cl^2 + S^2O^2Cl^2.$$

V. Wurtz a fait la synthèse du chlorure de thionyle par l'union directe du soufre et de l'acide hypochloreux anhydre :

$$2ClO + S^2 = S^2O^2Cl^2.$$

Le soufre réagit très vivement sur l'acide hypochloreux, soit gazeux soit liquide, il peut même en résulter une explosion ; aussi convient-il, pour faire cette préparation, de dissoudre le soufre dans du chlorure de soufre et de faire arriver le gaz hypochloreux dans cette dissolution refroidie à — 12°. On arrête l'opération avant que tout le soufre ait disparu.

Le chlorure de thionyle se sépare aisément du chlorure de soufre par distillation fractionnée. (*C. R.*, tome LXII, p. 460.)

Wurtz a encore obtenu le chlorure de thionyle par l'action de l'acide hypochloreux anhydre sur du soufre dissous dans du sulfure de carbone ; et Schützenberger sur du sulfure de carbone pur :

$$3ClO + CS^2 = S^2O^2Cl^2 + COCl.$$

Propriétés. — Le chlorure de thionyle est un liquide incolore ou faiblement coloré en jaune, aussi réfringent que le sulfure de carbone ; il fume à l'air ; il répand une odeur piquante et désagréable ; sa vapeur agit fortement sur les organes de la respiration et sur les yeux.

Sa densité à l'état liquide est 1,675 à 0°.

Il bout à 82° d'après Carius, à 78° sous la pression 746 millim. d'après Würtz.

Il absorbe facilement l'acide sulfureux et le chlore; toutefois ce dernier ne détermine aucune combinaison nouvelle, même sous l'action des rayons solaires.

Versé dans l'eau, il tombe d'abord au fond et se décompose ensuite rapidement à la manière du protochlorure de phosphore :

$$S^2O^2Cl^2 + 2HO = 2HCl + 2SO^2.$$

L'alcool absolu le décompose et donne de l'éther sulfureux et de l'acide chlorhydrique.

Chauffé avec du chlorure de phosphore, il donne de l'oxychlorure, du sulfochlorure et du perchlorure de phosphore (Michaelis) :

$$S^2O^2Cl^2 + 3PhCl^3 = PhCl^3O^2 + PhCl^3S^2 + PhCl^5.$$

Porté à 150°, au contact du pentasulfure de phosphore, il donne du chlorure de soufre ordinaire et de l'acide phosphorique anhydre (Carius) :

$$5S^2O^2Cl^2 + 2PhS^5 = 5S^4Cl^2 + 2PhO^5.$$

Action de l'ammoniaque sur le chlorure de thionyle. — Sulfure d'azote. — Le chlorure de thionyle absorbe le gaz ammoniac, et donne naissance, d'après H. Schiff, à de la thionyldiamide :

$$S^2O^2Cl^2 + 2AzH^3 = S^2O^2(Az^2H^2)^2 + 2HCl.$$

Michaelis a montré que cette conclusion n'est pas exacte.

Si l'on fait passer, d'après les indications de ce chimiste, un courant de gaz ammoniac à travers du chlorure de thionyle maintenu dans l'eau froide, pour éviter l'élévation de température qui accompagne l'absorption, on remarque aussitôt la formation de vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque. Bientôt il se dépose des

cristaux jaunes, en même temps qu'il se forme un dépôt rouge à la surface du chlorure de thionyle et que la partie inférieure se colore en vert.

Si l'on épuise par le sulfure de carbone la masse jaunâtre ainsi obtenue, ce dissolvant abandonne par évaporation des cristaux rhomboïdaux d'un jaune rouge, décomposables par les alcalis avec dégagement d'ammoniaque : c'est le *sulfure d'azote*, obtenu par Soubeyran dans la réaction de l'ammoniaque sur le chlorure de soufre et étudié par Fordos et Gélis.

Chauffé à 120°, ce composé se colore en rouge sang ; il commence à se sublimer à 135°, mais il ne fond qu'à 158°. A 160°, il se décompose avec explosion. Sa densité à 15° est 2,1166.

L'acide chlorhydrique exerce sur le sulfure d'azote une action très vive ; il en résulte un composé rouge aisément sublimable, auquel Fordos et Gélis ont attribué la formule $S^2Cl^2,4AzS^3$:

$$15AzS^2 + 12HCl = 3(AzH^4Cl) + 3(S^2Cl^2,4AzS^2).$$

Si, après avoir épuisé par le sulfure de carbone la masse jaune primitivement obtenue, on la traite par l'eau, elle laisse déposer une poudre jaune qui est un mélange de soufre et de sulfure d'azote, en même temps que la liqueur se charge de trithionate et de tétrathionate d'ammonium.

L'auteur explique cette production simultanée de soufre et de sulfure d'azote par la décomposition que l'eau ferait subir au composé $S^2Cl^2,4AzS^2$ qui existerait sans doute dans la liqueur :

$$S^2Cl^2,4AzS^2 + H^2O^2 = 4AzS^2 + S + SO^2 + 2HCl.$$

(*Bull. Soc. Chim.*, t. XV, p. 37.)

Action du cyanure d'argent sur le chlorure de thionyle. — Cyanure de thionyle. — Le chlorure de thionyle et le cyanure d'argent réagissent à froid avec beaucoup d'énergie ; si on traite par l'éther le produit de cette réaction, on obtient par l'évaporation du dissolvant du *cyanure de thionyle*, $S^2O^2(C^2Az)^2$:

$$S^2O^2Cl^2 + 2AgC^2Az = S^2O^2(C^2Az)^2 + 2AgCl.$$

Le cyanure de thionyle est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther que dans l'alcool ; il provoque le larmoiement et irrite la gorge. Il fond à 70° ; on peut le sublimer à une température supérieure en petites feuilles cristallines blanches et brillantes. Il se décompose lentement à l'air ; l'eau de même que les acides faibles le décomposent à l'ébullition en donnant naissance aux acides cyanhydrique et sulfureux.

Les alcalis produisent un sulfite et un cyanure alcalin.

L'action du bromure et de l'iodure d'argent est loin d'être aussi simple et ne saurait être utilisée pour préparer le bromure ou l'iodure de thionyle.

Composition. — On introduit dans un tube avec de l'acide nitrique faible, une quantité pesée de chlorure de thionyle enfermée dans une ampoule. Le tube ayant été fermé à la lampe, on brise l'ampoule et on chauffe à 120° au bain d'huile. Le chlore et l'acide sulfurique sont ensuite dosés par les procédés ordinaires.

	Würtz.	Carius.	Schiff.	Théoriquement.	
S^2	26.21	26.40	26.40	32.00	26.95
O^2	»	»	»	16	13.46
Cl^2	59.58	»	»	71.00	59.59
				119.00	100.00

Chaleur de formation. — M. Ogier a trouvé que la décomposition du chlorure de thionyle par l'eau dégage 19.6 calories, il en a déduit que :

$$S + O + Cl = SOCl \text{ liq., dégage } 23{,}6 \text{ cal.}$$

Il a trouvé en outre : pour la chaleur spécifique entre 60° et 17° le nombre 0,243 ; pour la chaleur de vaporisation, pour 1 gramme, 54,45 cal., soit pour $S^2O^2Cl^2 = 4$ vol., 6,48 cal.

Il en a déduit que :

$$S^2 + O^2 + Cl^2 = S^2O^2Cl^2 \text{ gaz, dégage } 40{,}8 \text{ cal.}$$

Remarque. — On ne connaît pas de bromure de thionyle correspondant au chlorure. Le pentabromure de phosphore n'a aucune action sur l'acide sulfureux et un mélange de chlorure de phosphore et de brome à molécules égales donne avec l'acide sulfureux de l'oxychlorure de phosphore et du bromure de soufre (Michaelis).

L'iodure de thionyle est également inconnu.

CHLORURE DE SULFURYLE.

$$S^2O^4Cl^2 = 135$$
$$\text{Éq. en vol.} = 4.$$

I. Regnault a obtenu cette combinaison en exposant aux rayons solaires des ballons contenant un mélange à volumes égaux de chlore et de gaz acide sulfureux.

Après quelques heures d'exposition au soleil, la combinaison apparaît sous forme de brouillard ; au bout de quelques jours elle s'est condensée sous forme liquide. Il suffit, pour la purifier, de la distiller sur du mercure et de rejeter les premières parties condensées qui contiennent de l'acide sulfureux.

La combinaison ne se produit ni à l'ombre, ni à la lumière diffuse ; elle ne se produit pas davantage sous l'action de la chaleur rouge ou de la mousse de platine.

Le chlorure de sulfuryle prend naissance avec plus de facilité lorsqu'on fait agir, sous l'influence des rayons solaires, le chlore sur un mélange de gaz sulfureux et d'éthylène ; toutefois, dans ce cas, on ne peut pas séparer le chlorure de sulfuryle du chlorure d'éthylène $C^4H^4Cl^2$ qui s'est formé simultanément.

II. Melsens a préparé le chlorure de sulfuryle, sans l'intervention de la lumière solaire, en faisant arriver le chlore et l'acide sulfureux dans de l'acide acétique.

Par distillation fractionnée, il est facile de séparer le chlorure de sulfuryle de l'acide acétique ainsi que de ses dérivés chlorés.

La préparation du chlorure de sulfuryle s'effectue encore aisément, d'après le même chimiste, en faisant passer un courant d'acide sulfureux sur du charbon saturé du chlore.

Le charbon doit avoir été préalablement bien lavé et calciné dans un courant de chlore.

III. Williamson et H. Schiff ont annoncé la formation du chlorure de sulfuryle dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfurique anhydre ou monohydraté.

$$S^2O^6 + PhCl^5 = S^2O^4Cl^2 + PhCl^3O^2$$
$$S^2O^6,2HO + 2PhCl^5 = S^2O^4Cl^2 + 2PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

Mais Michaelis a montré que ces réactions ne donnent naissance qu'au chlorure de pyrosulfuryle, tout au plus se produit-il des traces de chlorure de sulfuryle.

Gustavson a montré qu'on pouvait, dans cette réaction, remplacer avantageusement le perchlorure de phosphore par le chlorure de bore :

$$2BoCl^3 + 8SO^3 = 3S^2O^4Cl^2 + 2BoO^3,SO^3.$$

On chauffe en tubes scellés, à 120°, pendant 8 heures, les deux composés dans la proportion indiquée par la formule ci-dessus ; on sépare ensuite, par distillation, le chlorure $S^2O^4Cl^2$ de la combinaison amorphe BoO^3,SO^3.

Carius a annoncé que l'on pouvait aussi préparer le chlorure de sulfuryle par l'action du perchlorure ou de l'oxychlorure de phosphore sur le sulfate de plomb, mais Michaelis a reconnu plus tard que le perchlorure de phosphore ne donne que des traces de chlorure de sulfuryle, et que l'oxychlorure n'en donne pas du tout.

IV. La méthode qui paraît conduire le plus nettement à la préparation du chlorure de sulfuryle est due à Behrend.

Elle consiste à maintenir à 170°-180° pendant 12 ou 14 heures l'acide chlorhydrosulfurique ;

$$2(S^2O^5Cl,HO) = S^2O^6,2HO + S^2O^4Cl^2.$$

En chauffant au bain-marie les produits de la réaction, on sépare le chlorure de sulfuryle de l'acide sulfurique.

On obtient ainsi, par une seule opération, du chlorure de sulfuryle pur.

Beckurts et Otto ont constaté qu'il se forme toujours dans cette réaction un peu de chlore et de gaz acide sulfureux; ils pensent, d'après cela, que l'acide chlorhydrosulfurique se scinde d'abord en chlore et en acide hyposulfurique; que ce dernier corps se décompose ensuite en acide sulfureux et acide sulfurique; et enfin que le chlore et l'acide sulfureux ainsi mis en liberté donnent naissance au chlorure de sulfuryle :

$$(S^2O^5Cl,HO) = Cl + (S^2O^5.HO)$$
$$S^2O^5.HO = SO^2 + SO^3.HO.$$

Propriétés. — Le chlorure de sulfuryle constitue un liquide incolore, fumant

faiblement au contact de l'air atmosphérique. Sa densité à 20° est 1,659. Il entre en ébullition à 77°, d'après Behrend; à 70-71° d'après Gustavson, à 69°,9 d'après Ogier.

Sa densité de vapeur est 4.665 d'après Regnault. La formule $S^2O^4Cl^2$ correspond donc à 4 volumes.

L'eau, en faible quantité, décompose le chlorure de sulfuryle en acide chlorhydro sulfurique et en acide chlorhydrique :

$$S^2O^4Cl^2 + 2HO = S^2O^5Cl,HO + HCl.$$

Mais l'eau en excès le décompose en acide sulfurique et en acide chlorhydrique :

$$S^2O^4Cl^2 + 4HO = S^2O^6,2HO + 2HCl.$$

Le perchlorure de phosphore forme avec le chlorure de sulfuryle, lentement à froid, rapidement à chaud, du chlorure de thionyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlore :

$$S^2O^4Cl^2 + PhCl^5 = S^2O^2Cl^2 + PhCl^3O^2 + 2Cl.$$

Le protochlorure de phosphore donne du chlorure de thionyle et de l'oxychlorure de phosphore :

$$S^2O^4Cl^2 + PhCl^3 = S^2O^2Cl^2 + PhCl^3O^2.$$

Le gaz ammoniac donne, avec le chlorure de sulfuryle, du chlorhydrate d'ammoniaque et de la sulfamide (Regnault).

Composition. — L'analyse du chlorure de sulfuryle se fait comme celle du chlorure de thionyle; elle a conduit aux résultats suivants :

	Carius	Calculé	
S^2	23,62	32,00	23,76
O^4	»	32, »	23,71
2Cl	52,93	71,00	52,53
		135,00	100,00

La formule $S^2O^4Cl^2$ correspond à 4 volumes.

Chaleur de formation. — M. Ogier a trouvé que la décomposition du chlorure de sulfuryle par une dissolution étendue de potasse dégage 59,9 calories. Il en a déduit par le calcul que :

$$S + O^2 + Cl = SO^2Cl \text{ liq. dégage } 44{,}8 \text{ cal.}$$

La chaleur spécifique entre 63° et 15° a été trouvée égale à 0,233, et la chaleur de vaporisation pour 1 gramme égale à 52.4 cal., ou pour $S^2O^4Cl^2 = 4$ volumes égale à 7,06 cal. M. Ogier en a déduit que :

$$S^2 + O^4 + Cl^2 = S^2O^4Cl^2 \text{ gaz, dégage } 82{,}54 \text{ cal.}$$
$$S^2O^4 + S^2O^4Cl^2 \text{ gaz,} = S^2O^4Cl^2 \text{ gaz} \quad » \quad 13{,}5 \quad »$$

CHLORURE DE PYROSULFURYLE.

$$S^2O^5Cl = 107,5.$$
$$\text{Éq. en vol.} = 4.$$

Préparation. — I. H. Rose, à qui l'on doit la découverte de ce composé, l'a préparé en saturant par l'acide sulfurique anhydre du chlorure de soufre refroidi au moyen d'un mélange réfrigérant. — Le liquide ainsi obtenu, soumis à la distillation, laisse dégager d'abord une grande quantité d'acide sulfureux, puis du chlorure de soufre ou de l'anhydride sulfurique, suivant que l'un ou l'autre est en excès. Le chlorure de pyrosulfuryle distille enfin vers 145°. Il convient de le rectifier plusieurs fois pour l'obtenir pur :

$$5S^2O^6 + S^4Cl^2 = 2S^2O^5Cl + 5S^2O^4.$$

II. Le chlorure de pyrosulfuryle se forme aussi par l'action de l'acide sulfurique anhydre sur le sel marin (Rosenstiehl). On fait d'abord distiller de l'acide sulfurique anhydre dans une cornue; on y ajoute du sel marin fondu et pulvérisé, et on distille jusqu'à ce que le résidu entre en fusion. Le liquide distillé est de nouveau rectifié sur du sel marin :

$$NaCl + S^2O^6 = S^2O^5Cl + NaO,S^2O^6.$$

III. L'action du perchlorure de phosphore sur l'anhydride sulfurique ou sur l'acide chlorhydrosulfurique permet d'obtenir aisément du chlorure de pyrosulfuryle (Michaelis) :

$$2S^2O^6 + PhCl^5 = 2S^2O^5Cl + PhCl^3O^2$$
$$2(S^2O^5Cl,HO) + PhCl^5 = 2S^2O^5Cl + PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

On emploie 16 p. d'anhydride sulfurique,
— et 21 p. de perchlorure de phosphore,
ou bien 8 p. d'acide chlorhydrosulfurique,
— et 7 p. de perchlorure de phosphore.

Le mélange étant introduit dans une cornue mise en communication avec un appareil réfrigérant à reflux, on chauffe pour déterminer la réaction; car celle-ci n'aurait lieu que très lentement à froid.

Vers la fin de l'opération, il se dégage toujours un peu de chlore et d'acide sulfureux dus à la réaction du perchlorure de phosphore sur le chlorure de pyrosulfuryle déjà formé. — Enfin, le mélange d'oxychlorure de phosphore et de chlorure de pyrosulfuryle est soumis à la distillation fractionnée.

Williamson avait annoncé que ces deux réactions donnaient naissance à du chlorure de sulfuryle $S^2O^4Cl^2$; mais Michaelis a démontré que ce composé ne se produisait jamais dans ces circonstances.

De même, la formation du chlorure de sulfuryle par l'action du perchlorure de phosphore sur le sulfate de plomb, annoncée par Odling, est tout à fait erronée; il ne se produit entre ces deux composés aucune espèce de réaction.

En définitive, d'après Michaelis, $S^2O^4Cl^2$ ne peut jamais être obtenu au moyen de l'acide sulfurique anhydre.

IV. Le chlorure de pyrosulfuryle se produit encore dans un grand nombre de réactions que nous allons successivement passer en revue.

1° L'anhydride sulfurique, chauffé en tubes scellés à 160° avec l'oxychlorure de phosphore, ou bien avec le chlorure de thionyle dans les proportions indiquées par les formules ci-dessous, se transforme en chlorure de pyrosulfuryle (Michaelis) :

$$5S^2O^6 + PhCl^3O^2 = 5S^2O^5Cl^5 + PhO^5$$
$$2S^2O^6 + S^2O^2Cl = 2S^2O^5Cl + 2SO^2.$$

2° Schützenberger, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur le chlorure de carbone C^2Cl^4, a obtenu du chlorure de pyrosulfuryle en même temps que de l'oxychlorure de carbone.

Le composé ainsi obtenu entrait en ébullition à 150° tandis que celui obtenu par H. Rose bouillait à 145° :

$$C^2Cl^4 + 2S^2O^6 = C^2O^2Cl^2 + 2S^2O^5Cl.$$

Armstrong, en reprenant la préparation du chlorure de sulfuryle par le même procédé, a trouvé que son point d'ébullition était compris entre 144° et 148°.

3° Armstrong a aussi obtenu ce même composé en faisant réagir l'acide sulfurique sur le chloroforme; il se forme simultanément du chlorure de pyrosulfuryle, de l'acide chlorhydrosulfurique et il se dégage de l'oxyde de carbone.

4° Prudhomme l'a obtenu également par l'action du sesquichlorure de carbone C^4Cl^6 sur l'anhydride sulfurique porté à une température supérieure à 100°. — Il se forme simultanément de l'aldéhyde perchlorée $C^4Cl^4O^2$:

$$C^4Cl^6 + 2S^2O^6 = C^4Cl^4O^2 + 2S^2O^5Cl.$$

L'éthylène perchloré, C^4Cl^4, ne donne que de l'acide sulfureux et de l'aldéhyde perchlorée :

$$C^4Cl^4 + S^2O^6 = C^4Cl^4O^2 + 2SO^2.$$

5° Enfin Gustavson a montré que le chlorure de silicium se comportait vis-à-vis de l'acide sulfurique anhydre comme le chlorure de carbone C^2Cl^4 :

$$Si^2Cl^4 + 2S^2O^6 = Si^2O^2Cl^2 + 2^2SO^5Cl.$$

Propriétés. — Le chlorure de pyrosulfuryle est un liquide incolore, fumant au contact de l'air. Il bout à 146°; sa densité à l'état liquide est 1,819.

Mis au contact de l'eau, il tombe d'abord au fond, puis se décompose peu à peu en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique :

$$S^2O^5Cl + 3HO = S^2O^6,H^2O^2 + HCl.$$

Cette décomposition lente au contact de l'eau permet de le distinguer aisément de l'acide chlorhydrosulfurique ; car ce dernier composé se décompose rapidement, en présence de l'eau, avec un bruit semblable à celui que produit l'acide sulfurique anhydre.

Le perchlorure de phosphore décompose le chlorure de pyrosulfuryle, lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant du chlore, de l'acide sulfureux et de l'oxychlorure de phosphore :

$$2S^2O^5Cl + PhCl^5 = 4SO^2 + 4Cl + PhCl^3O^2.$$

Si la réaction s'accomplit en tube scellé, il se forme en outre du chlorure de thionyle par la réaction de $PhCl^5$ sur SO^2. (A. Geuther.)

Le protochlorure de phosphore le décompose également à la température ordinaire (Michaelis), suivant l'équation :

$$2S^2O^5Cl + 2PhCl^3 = 4SO^2 + PhCl^3O^2 + PhCl^5.$$

Chaleur de formation. — M. Ogier a mesuré la chaleur de formation du chlorure de pyrosulfuryle en le détruisant par une solution de potasse ($KO,HO + 18H^2O^2$). La réaction est nette, quoiqu'un peu longue ; elle dégage 111°,2. On en déduit pour la chaleur de formation : 79,7 cal.

D'autre part, la chaleur spécifique du chlorure de pyrosulfuryle entre + 150 et 130° est égale à 0,258, et sa chaleur de vaporisation pour un équivalent, à 6,58 ; il en résulte que la chaleur de formation de ce corps à l'état gazeux est égale à + 75,1 cal.

Composition :

	H. Rose.	Rosenstiehl.	Armstrong. *a*	Armstrong. *b*	Calculé.	
S^2	30,35	29,80	29,5	28,8	29,81	32
Cl	31,50	33,27	32,8	32,4	32,98	35,5
O^5	»	»	»	»	37,21	40
					100,00	107,5

a — obtenu au moyen de C^2Cl^4

b — — — du chloroforme (Armstrong).

Densité de vapeur. — La densité de vapeur du chlorure de pyrosulfuryle a été trouvée par Rose égale à 4,529 — 4,586. Mais M. Rosenstiehl a trouvé pour cette densité le nombre 3,76. — A propos du travail de M. Rosenstiehl, M. Lieben a fait observer que la formule S^2O^5Cl est incompatible avec le poids atomique 16 de l'oxygène, et a supposé que le produit devait être décomposé sous forme gazeuse en acide anhydre et en chlorure de sulfuryle, ce qui pouvait expliquer la densité observée.

Expériences de M. Ogier. — M. Ogier a repris la détermination de cette densité de vapeur en prenant toutes les précautions indispensables pour éviter toute trace d'humidité qui entraînerait la formation d'un peu d'acide sulfurique ; cet acide, ne se réduisant pas en vapeur aux températures indiquées, augmenterait notablement la pesée.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

1° Par la méthode de V. Meyer, dans la vapeur d'aniline. 3,70

2° Par la méthode de Dumas, sous la pression ordinaire, et à des températures comprises entre 160 et 200°. . . . . , ... 3,74.

Sous pression de 200-300 millimètres, à 170°. . . . . 3,73.

Restait à prouver que la densité ainsi obtenue est bien celle du chlorure de pyrosulfuryle non dissocié.

M. Ogier a d'abord vérifié par l'analyse l'identité du composé avant et après la mesure des densités.

Pour prouver que le chlorure de pyrosulfuryle n'a pas été dissocié, pendant l'expérience (au-dessous de 200°), en acide sulfurique et en chlorure de sulfuryle, qui se seraient recombinés, pendant le refroidissement, comme le supposait M. Lieben, il a essayé de combiner directement ces deux corps. Or, il a constaté que la réaction n'avait pas lieu en tubes scellés, à 250°; les deux corps se retrouvant inaltérés à la distillation, et l'on n'obtient point de chlorure de pyrosulfuryle, que son point d'ébullition élevé permettrait facilement de séparer. D'ailleurs, il résulte des recherches thermiques qu'une semblable réaction directe absorbe de la chaleur, ce qui la rend peu vraisemblable. Ainsi la dissociation en SO^2Cl et SO^3 n'est pas admissible.

On ne saurait admettre non plus la recombinaison de $SO^3 + SO^2 + Cl$; car M. Ogier a vérifié directement que ces corps ne se combinent pas entre 250° et la température ordinaire.

M. Ogier conclut de ses expériences que la véritable densité gazeuse du chlorure de pyrosulfuryle non dissocié, au-dessous de 200°[1], est bien égale à 3,72.

Le poids 107gr,05 correspondant à S^2O^5Cl litres est donc le poids de 221,32 de chlorure de pyrosulfuryle, c'est-à-dire que la formule S^2O^5Cl correspond à 4 volumes.

Expériences de M. Konovaloff. — Ce chimiste est arrivé à des conclusions opposées à celles de M. Ogier.

Il a préparé du chlorure de pyrosulfuryle par la méthode de Schützenberger, c'est-à-dire en faisant réagir au bain-marie l'acide sulfurique anhydre sur un poids égal de tétrachlorure de carbone (bouillant à 77°) :

$$2S^2O^6 + C^2Cl^4 = C^2O^2Cl^2 + 2S^2O^5Cl.$$

Un tube rempli de morceaux de pierre ponce imbibés d'acide sulfurique, empêchait l'humidité de l'air de pénétrer dans l'appareil. Les différentes parties de cet appareil étant soudées, on évitait ainsi l'emploi des bouchons. Les mêmes précautions étaient prises pendant les distillations.

Dans une première préparation ayant duré 8 heures, le chlorure de pyrosulfuryle

1. Le chlorure de pyrosulfuryle est cependant décomposable par la chaleur, mais cette décomposition n'a lieu que vers 250° et au-dessus. (Rose.) Elle donne naissance à du chlore, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique anhydre, mais ces produits ne se recombinent pas pendant le refroidissement. La densité de vapeur, après un chauffage d'une heure et demie à 290°, tombe à 2.40. La décomposition est trop lente pour influencer la densité obtenue par l'appareil Meyer.

séparé par distillations fractionnées bouillait à 153°, sous la pression de 752 millimètres.

Le produit d'une deuxième opération entrait en ébullition à 152°5 sous la pression de 740 millimètres.

Ce chlorure avait pour densité à l'état liquide 1,872 à 0°. — Sa pureté a été vérifiée par l'analyse. — M. Konovaloff a trouvé pour sa densité de vapeur par la méthode de M. V. Meyer :

1° Dans la vapeur d'aniline, les nombres

7,37 ; 7,2 ; 7,24 ; 7,25 ; 7,39 ;

2° Dans la vapeur de la nitrobenzine, à 210°, le nombre 7,27.

Les propriétés du chlorure de pyrosulfuryle ainsi obtenu se distinguent donc considérablement de celles qui ont été décrites. Ainsi, la température d'ébullition est, d'après Rose, 145° ; d'après M. Rosenstiehl, 145°-150° ; d'après M. Michaelis, 146° ; d'après M. Ogier, 141°.

La densité de vapeur obtenue par ces chimistes, de 3,74 à 4,6, n'est que la moitié de la densité véritable.

M. Konovaloff explique ces divergences par la présence du chlorure de M. Williamson, S^2O^6,HCl, dans le chlorure de pyrosulfuryle, sur lequel tous ces expérimentateurs ont opéré.

Voici les expériences sur lesquelles s'appuie son opinion.

« J'ai mélangé le chlorure de sulfuryle (point d'ébullition 153°) avec une quantité presque égale du composé de M. Willamson, obtenu par l'action du trichlorure « de phosphore sur l'acide sulfurique. Le mélange de ces deux chlorures entra en « ébullition vers 140°, et à 146° la distillation était finie. Les deux chlorures « donnent un mélange dont le point d'ébullition est plus bas que celui des composants (S^2O^6,HCl bout vers 158°), par conséquent ce mélange est indécomposable « par la distillation. La densité de vapeur de ce mélange (bouillant entre 140° et « 146°) fut trouvée égale à 4,1, rapportée à l'air (à 210°). Le chlorure de pyrosulfuryle fut mélangé avec environ 4 pour 100 d'eau. En chauffant, la réaction « se produisit immédiatement et le liquide entra en ébullition vers 138°. Après deux « distillations, j'ai obtenu un liquide bouillant entre 139°-140°. La densité de « vapeur de ce mélange fut trouvée égale à 4,7 (vers 210°). » (*C. R.*, t. XCV, p. 1284.)

ACIDE CHLORHYDROSULFURIQUE.

$$S^2O^5Cl,HO = 116,5$$
$$\text{Éq. en vol.} = 4$$

Ce composé a été sinon découvert, au moins nettement défini par Williamson. Ce chimiste l'a obtenu par l'action de l'air humide sur le chlorure de sulfuryle et par celle du perchlorure de phosphore sur l'acide sulfurique.

Préparation. — I. L'acide chlorhydrosulfurique prend naissance par l'union directe de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique anhydre; la réaction s'accomplit avec dégagement de chaleur :

$$S^2O^6 + HCl = S^2O^5Cl,HO.$$

Le composé ainsi formé peut donc être considéré comme étant la chlorhydrine de l'acide sulfurique.

II. Mais il est préférable de le préparer en faisant réagir le perchlorure ou l'oxychlorure de phosphore sur l'acide sulfurique anhydre.

L'action du perchlorure peut être divisée en deux phases; la première correspondant à la formation de l'oxychlorure, et représentée par l'équation

$$S^2O^6,H^2O^2 + PhCl^5 = S^2O^5Cl,HO + PhCl^3O^2 + HCl,$$

la deuxième phase correspondant à la réaction de l'oxychlorure sur l'acide sulfurique,

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + PhCl^3O^2 = 2(S^2O^5Cl,HO) + PhO^5,HO + HCl.$$

La réaction totale peut donc s'exprimer par l'équation

$$3(S^2O^6,H^2O^2) + PhCl^5 = 3(S^2O^5Cl,HO) + PhO^5,HO + 2HCl.$$

Si l'on se sert du perchlorure de phosphore, on introduit d'abord dans un ballon à long col, qu'on laisse ouvert pendant toute l'opération, 3 parties d'acide sulfurique aussi concentré que possible ; le résidu d'une préparation sulfurique anhydre est très convenable pour cet usage. Pendant qu'on chauffe le ballon, on y introduit, par petites portions, 2 parties de perchlorure de phosphore. La réaction est terminée quand l'acide chlorhydrique cesse de se dégager. Il ne reste plus qu'à distiller pour mettre en liberté l'acide chlorhydrosulfurique.

Avec l'oxychlorure de phosphore, il convient d'employer 10 parties d'acide sulfurique monohydraté pour 7 parties d'oxychlorure. On chauffe, en condensant les vapeurs au moyen d'un réfrigérant à reflux tant qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. A froid, la réaction commencerait à peine.

III. Le trichlorure de phosphore peut être substitué au pentachlorure dans la réaction sur l'acide sulfurique monohydraté :

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + PhCl^5 = S^2O^5Cl,HO + 2SO^2 + PhO^5,HO + 2HCl.$$

Michaelis et Clausnizer ont adopté la disposition qui consiste à faire tomber goutte à goutte le trichlorure dans l'acide sulfurique pendant que ce liquide est traversé par un courant de chlore.

On introduit, pour cela, 15 parties d'acide sulfurique monohydraté dans un ballon maintenu dans l'eau froide; on y fait ensuite tomber goutte à goutte 7 parties de chlorure de phosphore pendant qu'un courant de chlore sec traverse le liquide. Quand la réaction est terminée, on distille ce liquide et on rectifie le produit sur l'acide sulfurique.

IV. Si l'on veut obtenir un produit exempt de perchlorure de phosphore, on peut employer le procédé suivant, dû à Müller.

Ce procédé consiste à distiller, dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux, un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide phosphorique anhydre. La formation de l'acide chlorhydrosulfurique dans ces circonstances est due à l'union de l'acide chlorhydrique avec l'acide déshydraté par l'acide phosphorique :

$$S^2O^6,H^2O^2 + 2PhO^5 + HCl = S^2O^5Cl,HO + 2(PhO^5,HO).$$

V. L'acide chlorhydrosulfurique s'obtient enfin très facilement en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'acide sulfurique fumant que l'on trouve aujourd'hui, à l'état cristallisé, dans le commerce; la réaction terminée, on soumet à la distillation le liquide ainsi obtenu pour en séparer l'acide en question. (Beckurts et Otto.)

Propriétés. — L'acide chlorhydrosulfurique est un liquide incolore, fumant à l'air, d'une odeur piquante. Sa densité à l'état liquide est de 1.776 à 18°.

Il bout à 158°,4 (corrigé), d'après Michaelis; à 150° — 151°, sous la pression 726 millimètres d'après Clausnizer; à 151°,7 — 152°,7 (corrigé), d'après Beckurts et Otto; à 153° d'après Behrend.

Il se décompose au contact de l'air humide; l'eau le détruit avec violence; chaque goutte du liquide, en arrivant au contact de l'eau, y produit une espèce d'explosion ; dans les deux cas, les produits de la décomposition sont identiques :

$$S^2O^5Cl,HO = S^2O^6,H^2O^2 + HCl.$$

La densité de vapeur de l'acide chlorhydrosulfurique a été trouvée égale à 4,09 — 4,12, par Baumstark. Porté à une température un peu supérieure à son point d'ébullition, ce composé se détruit partiellement en donnant du chlore, de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique. Chauffé pendant longtemps en tube scellé à 170°-180°, il se décompose en chlorure de sulfuryle et acide sulfurique (Behrend) :

$$2(S^2O^5Cl,HO) = S^2O^4Cl^2 + S^2O^6,H^2O^2.$$

A 216°, Williams a trouvé pour sa densité de vapeur le nombre 2.27.

Le perchlorure de phosphore décompose l'acide chlorhydrosulfurique; il se forme

simultanément du chlorure de pyrosulfuryle, de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :

$$2(S^2O^5Cl,HO) + PhCl^5 = 2S^2O^5Cl + PhCl^3O^2 + 2HCl.$$

Il est donc nécessaire, si l'on fait usage du deuxième procédé de préparation ci-dessus, de mettre l'acide sulfurique en excès et non le perchlorure de phosphore. En outre, la séparation du chlorure de pyrosulfuryle et de l'acide chlorhydrosulfurique est impossible, comme on l'a vu ci-dessus.

Le sulfure de carbone, à la température de 100°, décompose également l'acide chlorhydrosulfurique ; il en résulte de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, du soufre et de l'oxysulfure de carbone (Devar et Cranston) :

$$2CS^2 + S^2O^5Cl,HO = HCl + 2SO^2 + 2COS + 2S.$$

L'acide chlorhydrosulfurique est un acide monobasique ; il peut, par conséquent, se combiner avec les bases pour former des sels. Ces composés se forment généralement par la réaction de l'acide sur le chlorure du métal ; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique,

$$S^2O^5Cl,HO + NaCl = S^2O^5Cl,NaO + HCl.$$

Toutefois, la préparation de ces composés à l'état de pureté est difficile à réaliser. Ils sont décomposables par la chaleur, par l'eau et par l'alcool (Müller).

Les alcools transforment l'acide chlorhydrosulfurique en éther sulfurique neutre (Orlowsky),

$$S^2O^5Cl,HO + 2C^4H^4(H^2O^2) = (C^4H^4)^2(S^2O^6,H^2O^2) + H^2O^2 + HCl.$$

Pour obtenir le véritable éther de l'acide chlorhydrosulfurique, il faut faire agir le chlorure d'éthyle sur l'acide sulfurique anhydre (Purgold), ou bien l'éthylène sur l'acide chlorhydrosulfurique (M. Müller) :

$$2SO^3 + C^4H^4(HCl) = C^4H^4(S^2O^5Cl,HO)$$
$$S^2O^5Cl,HO + C^4H^4 = C^4H^4(S^2O^5Cl;HO).$$

L'éther ainsi préparé est un liquide incolore, mobile, d'une odeur piquante. Il répand d'abondantes fumées au contact de l'air et provoque le larmoiement. Il est plus lourd que l'eau ; il se décompose au contact de ce liquide, lentement à froid, rapidement à chaud, en donnant de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et de l'alcool.

Composition.

	Baumstark.		Calculé.	
S^2	26,6	26,3	27,52	32
H	»	»	0,86	1
Cl	29,8	30,0	30,43	35,5
O^6	»	»	41,19	48
			100,00	116,5

		Williamson.		Williams.	Calculé.	
$2SO^3$	—	69,40	—	69,20	68,71 —	80
HCl	—	30,61	—	30,72	31,29 —	36,5
		100,01		99,92	100,00	116,5

$116,5 \times 0,069 = 2 \times 4,026.$

Donc la formule S^2O^5Cl,HO correspond à 4 volumes.

OXYTÉTRACHLORURE DE SOUFRE.

$$S^4O^6Cl^4 = 254.$$

Ce composé a été découvert par Millon; il avait tout d'abord été décrit par ce chimiste, ainsi que par Marchand, comme étant un chlorure de soufre cristallisé résultant de l'action du chlore humide sur le soufre ou sur le chlorure de soufre.

Préparation. — I. Pour préparer ce composé, d'après le procédé de Millon, on introduit dans un ballon de 4 à 5 litres de capacité, rempli de chlore humide, 20 à 30 grammes de chlorure de soufre saturé de chlore et 2 ou 3 grammes d'eau. Après agitation, on abandonne le ballon pendant 5 heures environ dans un mélange réfrigérant. On y fait ensuite arriver de nouveau du chlore humide; on agite et on refroidit comme précédemment. On recommence cette suite d'opérations jusqu'à ce que le chlorure de soufre soit entièrement transformé en cristaux. — On soumet enfin cette masse cristallisée à l'action d'un courant de chlore sec pendant 10 à 12 heures, et on la chauffe ensuite doucement jusqu'à ce que les cristaux viennent se déposer sur les parties supérieures du ballon.

II. Michaelis a fait connaître un procédé de préparation beaucoup plus commode que le précédent et basé sur la réaction du chlorure de soufre saturé de chlore à basse température sur l'acide chlorhydrosulfurique.

En admettant avec lui l'existence du chlorure de soufre S^2Cl^4, la réaction peut être représentée par l'équation

$$S^2Cl^4 + S^2O^5Cl,HO = S^4O^6Cl^4 + HCl.$$

Dans un ballon spacieux, on introduit 135 parties de chlorure de soufre ordinaire S^4Cl^2, et 233 parties d'acide chlorhydrosulfurique. Le ballon ayant été refroidi à — 18° environ, au moyen d'un mélange de neige et de sel marin, on y fait arriver un courant de chlore sec par un tube très large à son extrémité, afin d'éviter les obstructions. La réaction se révèle par un abondant dégagement de gaz; au bout de quelque temps, le tube qui amène le chlore, ainsi que les parois du ballon, se recouvrent d'une matière solide; celle-ci envahit rapidement tout le liquide contenu dans le ballon; il est indispensable de briser sans cesse la croûte qui se forme à la surface de ce liquide, afin que le chlore puisse pénétrer dans toutes ses parties.

Quand la partie liquide a complètement disparu, on éloigne le mélange réfrigé-

rant, mais on continue à faire passer le courant de chlore en secouant sans cesse le ballon. A mesure que le chlorure de soufre en excès se volatilise, la masse, qui était rouge au début, devient de plus en plus blanche. Enfin, tout en continuant à secouer le ballon, on chasse le chlore par un courant d'acide carbonique, et on enferme la matière ainsi obtenue dans des flacons bouchés à l'émeri. Le rendement est de 95 pour 100 environ.

Propriétés. — L'oxytétrachlorure de soufre ainsi obtenu forme une masse cristalline blanche, qui, lorsqu'elle retient un peu de chlore, ressemble au perchlorure de phosphore. Il exhale une odeur caractéristique très irritante ; sa vapeur agit surtout très vivement sur les yeux.

L'eau le décompose avec violence ; il se forme simultanément de l'acide sulfureux, de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique avec dépôt de soufre. Si l'eau a été préalablement refroidie à 0°, la réaction perd toute violence, et elle n'est pas accompagnée d'un dépôt de soufre ; elle est donc représentée par l'équation

$$S^4O^6Cl^4 + 4H^2O^2 = S^2O^6,H^2O^2 + S^2O^4,H^2O^2 + 4HCl.$$

Dans un flacon mal bouché, ou sous une cloche contenant de l'air humide, l'oxytétrachlorure de soufre se transforme peu à peu avec dégagement de chlore en un liquide jaune composé de chlorure de pyrosulfuryle et de chlorure de thionyle. On peut admettre que la réaction s'accomplit suivant l'équation

$$S^4O^6Cl^4 + H^2O^2 = 2S^2O^4Cl + 2HCl ;$$

mais que la combinaison hypothétique S^2O^4Cl se décompose en partie suivant l'équation

$$4S^2O^4Cl = 2S^2O^5Cl + S^2O^2Cl^2 + 2SO^2$$

et en partie suivant l'équation

$$S^2O^4Cl = 2SO^2 + Cl.$$

A la température de 57°, l'oxytétrachlorure de soufre entre en fusion, en même temps qu'une partie se sublime et se condense sous forme de fines aiguilles blanches.

Chauffé pendant longtemps vers 60°, ce composé se détruit : il dégage du chlore et de l'acide sulfureux et donne en même temps naissance au chlorure de pyrosulfuryle ainsi qu'au chlorure de thionyle :

$$4S^4O^6Cl^4 = 2S^2O^5Cl + 5S^2O^2Cl^2 + 4Cl + 2SO^2.$$

L'acide sulfurique concentré le décompose en produisant une réaction très vive qui dégage de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux ; il se forme simultanément de l'acide chlorhydrosulfurique :

$$S^4O^6Cl^4 + 2(S^2O^6,H^2O^2) = 3(S^2O^5Cl,HO) + 2SO^2 + HCl.$$

L'oxytétrachlorure de soufre n'est pas inaltérable, même en tubes scellés ; il se

résinifie d'abord, puis se transforme en un liquide légèrement jaune ; ce liquide est un mélange de chlorure de sulfuryle et de chlorure de thionyle (Michaelis) :

$$S^4O^6Cl^4 = S^2O^2Cl^2 + S^2O^4Cl^2.$$

Composition.	Millon.		Michaelis.	Calculé.	
S^4	27,05	26,15	25,58	25,24	64,0
O^6	»	»	»	18,91	48,0
Cl^4	54,06	55,02	55,57	55,85	142,0
				100,00	254,0

OXYCHLORURE

S^2OCl^2.

M. Ogier, à qui l'on doit la découverte de ce composé, a fait connaître le procédé de préparation suivant.

On chauffe à 250°, pendant quelques heures, en tubes scellés très résistants, un mélange à poids égaux de chlorure de soufre et de chlorure de sulfuryle. Le liquide devient d'un rouge très foncé : en ouvrant les tubes, on constate un dégagement considérable d'acide sulfureux. Si l'on distille ensuite, d'abord sous pression réduite, puis à la pression ordinaire, on recueille un liquide rouge qui, étant suffisamment rectifié, bout à 60°-61°. Cé composé répond à la formule S^2OCl^2 ; il est formé en vertu de la réaction suivante :

$$S^4Cl^2 + 2SO^2Cl = 2S^2OCl^2 + SO^2 + S.$$

Il est décomposable par l'eau. Sous l'influence de la chaleur, il se détruit même au-dessous de 100°, en donnant du chlorure de soufre, du chlore et de l'acide sulfureux.

Sa densité de vapeur, déterminée à 60° sous une pression de 10 cent. de mercure, a été trouvée égale à 3,9.

L'alcool absolu exerce sur le composé S^2OCl^2 une action des plus vives. Il se dégage de l'acide chlorhydrique mêlé d'éther chlorhydrique et de vapeurs sulfurées. En même temps le liquide se décolore, sans qu'il y ait précipité : dans les mêmes conditions, le chlorure de soufre fournirait un abondant dépôt de soufre. Si l'on distille, on recueille d'abord l'excès d'alcool, puis, à un certain moment, on voit se séparer une grande quantité de soufre ; enfin la majeure partie passe à 150° et présente la composition de l'éther sulfureux neutre.

Il y a lieu de supposer qu'il préexiste dans le liquide alcoolique un éther d'un acide particulier S^2O^2, lequel se transformerait en acide sulfureux par perte de soufre.

Dans cette hypothèse, le composé S^2OCl^2 dériverait de S^2O^3 par substitution de Cl^2 à O. (*C. R.*, t. XCIV, p. 446.)

OXYBROMURES, OXYIODURES ET OXYFLUORURES DE SOUFRE.

ESSAIS DE PRÉPARATION.

Oxybromures. — On n'a pas obtenu jusqu'ici le composé bromé S^2O^5Br,HO correspondant à l'acide chlorhydrosulfurique. Aimé a constaté que l'acide sulfurique anhydre absorbe l'acide bromhydrique et donne naissance à un liquide rouge (*Journal de Pharmacie*, t. XXI, p. 88). Mais cette réaction ne produit pas de bromhydrine sulfurique ; elle donne naissance à de l'acide sulfureux, du brome, de l'acide sulfurique et un peu de bromure de soufre. (Clausnizer, *Deutsch. Chem. Ges. Ber.* 1878, p. 2012.)

On ne réussit pas davantage à préparer ce composé par l'action du pentabromure de phosphore sur l'acide sulfurique ; car on n'obtient ainsi que du brome, de l'acide sulfureux et de l'acide phosphorique :

$$5(S^2O^6,H^2O^2) + 2PhBr^5 = 5S^2O^4 + 10Br + 2(PhO^5,3HO) + 2H^2O^2.$$

D'après Odling, le bromure de sulfuryle se formerait par l'action du brome sur l'acide sulfureux sous l'influence des rayons solaires. On obtiendrait ainsi une masse cristallisée de couleur blanche qui, chauffée en tubes scellés avec du sulfate d'argent, donnerait du bromure d'argent et de l'acide sulfurique anhydre. (*Chem. Soc. Journal*, t. VII, p. 2.)

Mais Sestini n'a pu obtenir aucune trace de bromure du sulfuryle par ce procédé. (*Bull, Soc. Chim.*, t, X, p. 226.)

Melsens n'a pas été plus heureux, ni par ce procédé, ni par tout autre procédé différent. (*C. R.*, t. LXXVI, p. 92.)

H. Rose a essayé d'obtenir l'oxytétrabromure de soufre par l'action du bromure de soufre chargé de brome (S^2Br^4 ?) sur l'acide sulfurique anhydre ; mais la réaction de ces deux composés ne donne naissance qu'à de l'acide sulfureux et à du brome libre (*Pogg. Ann.*, t. XLIV, p. 327) :

$$2S^2O^6 + S^2Br^4? = 3S^2O^4 + Br^4.$$

Oxyiodures. — Toutes les tentatives faites en vue de la préparation de ces composés ont été infructueuses.

L'acide iodhydrique réduit l'acide sulfurique anhydre ; il se forme de l'acide sulfureux, de l'eau, et de l'iode est mis en liberté.

L'iode est sans action sur l'acide sulfureux sous l'influence des rayons solaires (Michaelis).

Oxyfluorure. — L'acide fluorhydrique est absorbé par l'acide sulfurique anhydre avec un grand dégagement de chaleur ; il se forme par suite de cette réaction un liquide incolore. L'acide sulfurique hydraté dissout également l'acide fluorhydrique gazeux ; mais, sous l'action de la chaleur, ce gaz est remis en liberté avec ses propriétés primitives. (Gore, *Chem. Soc. journ.* (2), t. VIII, p. 368. — Pfaundler, *Wien. Acad. Ber.*, t. XLVI, p. 258.)

BIBLIOGRAPHIE DU SOUFRE ET DE SES COMPOSÉS

Propriétés du soufre.

BERTHELOT. — Recherches sur le soufre. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLIX, p. 430.
— Sur la formation du soufre insoluble sous l'influence de la chaleur (3), t. XLIX, p. 476.
— Action de l'acide sulfureux sur le soufre (4), t. 1, p. 392.
— Sur le soufre insoluble produit sous l'action de la lumière (4), t. XXVI, p. 462.
— Note relative à l'action de la chaleur sur les diverses variétés de soufre insoluble (3), t. LV, p. 211.
— Chaleur de formation des oxydes du soufre (5), t. XXII, p. 422.
— Sur la chaleur de formation des sulfures métalliques. Mécan. chim., t. I, et Ann. du bureau des longit., 1882.

BRODIE. — Recherches sur les modifications allotropiques du soufre. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LV, p. 123.

DEBRAY. — Note sur la cristallisation du soufre dans le sulfure de carbone. Comptes rendus, t. XLVI, p. 576.

DESPRETZ. — Lettre sur la dilatation des dissolutions salines et du soufre liquide. Comptes rendus, t. VII, p. 588.

DUMAS. — Changements qu'éprouve le soufre sous l'influence de la chaleur. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t, XXXVI, p. 83.
— Détermination de l'équivalent du soufre (3), t. LV, p. 146.

GERNEZ. — Sur les spectres d'absorption des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux et d'acide hypochloreux. Comptes rendus, t. LXXIV, p. 803.
— Sur la production dans le même milieu et à la même température des deux variétés de soufre octaédrique et prismatique. Comptes rendus, t. LXXIX, p. 219.
— Sur les circonstances de production des deux variétés octaédrique et prismatique. Comptes, rendus, t. LXXXIII, p. 217.
— Sur la température de solidification des liquides et en particulier du soufre. Comptes rendus, t. LXXXII, p. 1151, et aussi : Journal de Physique, t. V, p. 243.

JOUBERT. — Sur la phosphorescence du soufre. Ann. de l'École normale supérieure (2), t. III, p. 209.

LALLEMAND. — Sur le soufre insoluble produit sous l'action de la lumière. Comptes rendus, t. LXX, p. 182.

MITSCHERLICH. — Sur les corps qui affectent deux formes cristallines différentes. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XXIV, p. 264.
— Note sur la chaleur qui se développe lorsque les cristaux de soufre fondu changent de forme cristalline (3), t. XLVI, p. 124.

MOITESSIER. — Recherches sur le soufre. Thèse de doctorat. Montpellier, 1864.

PÉAN DE SAINT-GILLES. — Action comparée de l'acide nitrique sur le soufre insoluble et sur le soufre cristallisable. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LIV, p. 49.

PELOUZE. — Sur la solubilité du soufre dans les huiles de houille. Comptes rendus, t. LXIX, p. 56.

REGNAULT. — Sur la chaleur dégagée pendant la transformation du soufre mou en soufre ordinaire. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. I, p. 205.

SABATIER. — Sur la chaleur de formation des sulfures métalliques. Même recueil (5), t. XXII, p. 5.

SALET. — Sur les spectres primaire et secondaire du soufre. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVIII, p. 37.
— Sur le spectre d'absorption de la vapeur de soufre. Comptes rendus, t. LXXIV, p. 865.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Charles). — Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLVII, p. 94.
— Sur le soufre insoluble produit sous l'action de la chaleur (3), t. XLVII, p. 107.
— Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique (3), t. XLVII, p. 107 et suiv.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Henri) et TROOST. — Sur la densité de vapeur du soufre prise à des températures élevées. Même recueil (3), t. LVIII, p. 286.

STAS. — Détermination de l'équivalent du soufre. Bull. de l'Acad. de Bruxelles (2), t. X, p. 208.

SCHUTZENBERGER. — Cristallisation du soufre surfondu. Bull. Soc. Chim., t. IX, p. 178.

TROOST. — Sur la densité de vapeur du soufre. Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 1394.

WEBER. — Note sur le dégagement de chaleur qui accompagne les changements moléculaires du soufre et de l'iodure de mercure. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LV, p. 123.

Gisements et extraction du soufre.

Matteucci. — Sur la formation des couches de soufre et du sulfate de chaux. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LV, p. 313.

Bunsen. — Recherches sur la formation des roches volcaniques en Islande. Même recueil (3), t. XXXVIII, p. 264.

De Luca. — Recherches sur la composition des gaz qui se dégagent de la solfatare de Pouzzoles. Même recueil (4), t. XV, p. 145.

Kuhlmann (fils). — Note sur l'extraction et l'industrie du soufre dans les solfatares de la Sicile. Même recueil (4), p. 145.

Sorel. — Encyclopédie chimique (partie industrielle).

Acide sulfureux.

Amagat. — Recherches sur la dilatation et la compressibilité des gaz. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXIX, p. 246 et suiv.

D'Andréef. — Recherches sur le poids spécifique et la dilatation par la chaleur de quelques gaz condensés. Même recueil (3), t. LVI, p. 317.

Berthelot. — Chaleur de formation des oxydes du soufre. Même recueil (5), t. XXII, p. 422.

Bunsen. — Réaction de l'iode sur l'acide sulfureux et application de cette réaction à l'analyse quantitative. Même recueil (3), t. XLI, p. 339.

Drion. — Recherches sur la dilatation de l'acide sulfureux liquide. Même recueil (3), t. LVI, p. 36.

Guéroult. — De l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures insolubles récemment précipités. Comptes rendus, t. LXXV, p. 1276.

Pierre. — Recherches sur la dilatation et sur quelques autres propriétés de l'acide sulfureux anhydre. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXI, p. 336.

— Note sur l'acide sulfureux et sur sa combinaison avec l'eau. Même recueil (3), t. XXIII, p. 416.

Sainte-Claire Deville (Ch.) et Leblanc. — Sur la présence de l'acide sulfureux dans les fumerolles du Vésuve. Même recueil (3), t. LII, p. 19.

Sainte-Claire Deville (Henry). — Dissociation de l'acide sulfureux. Leçons faites à la Soc. Chim. de Paris, 1864-1865.

Sorel. — Applications de l'acide sulfureux. Encyclopédie chimique (partie industrielle).

Acide sulfurique anhydre.

Armstrong. — Sur quelques réactions de l'acide sulfurique anhydre et sur un nouveau mode de formation de l'oxysulfure de carbone. Bull. Soc. Chim., t. XIV, p. 385.

Berthelot. — Sur la chaleur de vaporisation de l'acide sulfurique anhydre, Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XXII, p. 429.

Gustavson. — Sur la préparation du chlorure de sulfuryle. Bull. Soc. Chim., t. XIX, p. 248.

Marignac. — Sur les propriétés de l'acide sulfurique anhydre. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXIX, p. 193.

Prudhomme. — Action de l'anhydride sulfurique sur le protochlorure et le sesquichlorure de carbone. Bull. Soc. Chim. t. XIV, p. 385.

Rosenstiehl. — Comptes rendus, t. LIII, p. 658.

Schutzenberger. — Action de l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone. Bull. Soc. Chim. t. XII, p. 198.

Schultz-Sellac. — Ueber die Modificationen des Schwefelsaureanhydrids. Pogg. Ann., t. CXXXIX, p. 480.

Acide persulfurique.

Berthelot. — Formation, propriétés et composition de l'acide persulfurique anhydre. Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XIV, p. 345.

— Formation de l'acide persulfurique en dissolution. Chaleur de formation. Même recueil (5), t. XXI, p. 181.

Acide hydrosulfureux.

Schutzenberger. — Traité de Chimie générale, t. II, p. 301.

Acide disulfurique.

Jacquelain. — Mémoire sur les composés de l'acide sulfurique avec la potasse et quelques composés qui en dérivent. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXX, p. 311.

Marignac. — Recherches sur la congélation et l'ébullition des hydrates d'acide sulfurique. Même recueil (3), t. XXXIX, p. 193.

SCHULTZ-SELLAC. — Verbindungen des Schwefelsäureanhydrids. Berichte der Deutsch. Chem. Gesells, t. IV, p. 109.

SOREL. — Sur la préparation et les propriétés de l'acide sulfurique de Nordhausen. Encyclopédie chim. (partie industrielle).

Acide sulfurique monohydraté.

BERTHELOT. — Sur l'existence des hydrates de l'acide sulfurique. Méc. chim., t. II, p. 159.

— Quantités de chaleur dégagées dans l'hydratation de l'acide sulfurique, t. I, p. 398.

— Chaleurs spécifiques, vers 18°, des mélanges d'eau et d'acide sulfurique, t. I, p. 496.

BOURGOIN. — Du rôle de l'eau dans l'électrolyse. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XV, p. 47.

— De l'électrolyse des acides organiques et de leurs sels. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XIV, p. 578.

BOUSSINGAULT. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères. Même recueil (5), t. II, p. 76.

JACQUELAIN. — Observations diverses sur les hydrates d'acide sulfurique. Même recueil (3), t. XXX, p. 345.

MARIGNAC. — Recherches sur la congélation et l'ébullition des hydrates d'acide sulfurique. Même recueil (3), t. XXXIX, p. 189.

— Sur la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac et de quelques autres substances. Bull. Soc. Chim., t. XI, p. 225.

MEIDINGER. — Sur les mesures voltamétriques. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLI, p. 120.

SOREL. — Fabrication industrielle de l'acide sulfurique du commerce. Encyclopédie chimique (partie industrielle).

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Henry) et DEBRAY. — Emploi de l'acide sulfurique pour la fabrication industrielle de l'oxygène. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LXI, p. 125 et 127.

Série thionique.

CHANCEL et DIACON. — Sur la réaction et la génération des acides de la série thionique. Comptes rendus, t. LVI, p. 710.

FORDOS et GÉLIS. — Mémoire sur un nouvel acide du soufre (3). Ann. de Chim. et de Phys., t. VI, p. 484.

— Second mémoire sur les combinaisons du soufre et de l'oxygène, t. VIII, p. 346.

— Nouveau mémoire sur les acides du soufre, t. XXII, p. 66.

— Note sur les acides thioniques, t. XXVIII, p. 451.

GÉLIS. — Procédé nouveau de préparation de l'acide dithionique et des dithionates. Même recueil, t. LXV, p. 223.

HEEREN. — Sur la préparation de l'acide hyposulfurique. Même recueil (2), t. XL, p. 30.

LANGLOIS. — Sur un nouvel oxacide du soufre. Même recueil (3), t. IV, p. 77.

LA PROVOSTAYE. — Recherches cristallographiques. Même recueil (3), t. III, p. 354.

PLESSIS. — Sur une nouvelle série d'acides du soufre. Même recueil (3), t. XX, p. 162.

WACKENRODER. — Sur un nouvel acide du soufre. Même recueil (3), t. XX, p. 144.

WELTER et GAY-LUSSAC. — Sur un acide nouveau formé par le soufre et l'oxygène. Même recueil (2), t. X, p. 312.

Acide sulfhydrique.

BERTHELOT. — Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'acide sulfhydrique. Mécan. chim., t. II, p. 498.

— Action de l'acide sulfhydrique sur les métaux et les oxydes métalliques, p. 550 et 582.

BOUSSINGAULT. — Sur les eaux acides qui prennent naissance dans les volcans des Cordillères. Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. II, p. 76.

DUMAS. — Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique. Même recueil (3), t. XVIII, p. 502.

DUPASQUIER. — Nouvelle méthode d'analyse des eaux sulfureuses. Même recueil (2), t. LXXIII, p. 310.

FARADAY. — Tensions maxima de l'acide sulfhydrique liquide. Ann. der Chem. und Pharmacie, t. LVI, p. 156.

SABATIER. — Recherches sur les sulfures métalliques. Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XXII, p. 5.

SOBRERO et SELMY. — Sur les produits de décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau. Même recueil (3), t. XXVIII, p. 210.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Ch.) et F. LEBLANC. — Mémoire sur la composition chimique des gaz rejetés par les évents volcaniques de l'Italie méridionale. Même recueil (3), t. LII, p. 5.

Persulfure d'hydrogène.

Thénard. — Mémoire sur le soufre hydrogéné ou hydrure de soufre. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XLVIII, p. 79.
Hofmann. — Berichte der Deutsch. Chem. Gesells. 1868, p. 81.
Sabatier. — Recherches thermiques sur les sulfures. Ann. de Chim. et de Phys., t. XXII, p. 5.

Chlorures de soufre.

Baudrimont. — Comptes rendus, t. LXIV, p. 368.
Berthollet. — Mém. d'Arcueil, t. I, p. 161.
Buchholtz. — Journal für Chem. und. Phys. von A. Gehlen, t. IX, p. 172.
Carius. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CVI, p. 291, et CX, p. 209; CXI, p. 93; CXXXI, p. 165.
Chevrier. — Comptes rendus, t. LXIII, p. 1003, et t. LXIV, p. 302.
H. Davy. — Élém. de Chem. Theils de Naturwissensch., p. 233.
Dumas. — Bull. Philom. des sciences, 1825, p. 23. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XLIX, p. 204.
Fordos et Gélis. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXXII, p. 389.
Isambert. — Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 664.
Millon. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXIX, p. 237.
Ogier. — Comptes rendus, t. XCII, p. 922.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXIX, p. 170; LXXI, p. 445.
H. Rose. — Pogg. Ann., t. XXI, p. 431; XXIV, p. 303; XXVII, p. 107; XLII, p. 517 et 542; XLIV, p, 291; XLVI, p. 167; LII, p. 69 (2).
— Ann. de Chim. et de Phys., t. LXX, p. 278 et suivantes.
Soubeyran. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXVII, p. 71.
Thomson. — Nicholson. Journal of natural Philos., t. VI, p. 96.
— Ann. Phil., t. XV, p. 408.
Weber. — Pogg. Ann., t. CIV, p. 421.
Wöhler. — Ann. der Chem. und Pharm., t. LXXIII, p. 374.

Bromure de soufre.

Balard. — Ann. de Chim. et de Phys.. t. XXXII, p. 337.
Guyot. — Comptes rendus, t. LXXII, p. 685.
Hannay. — Chim. Soc. journal (2), t. XI, p. 823.
Muir. — Même recueil (2), t. XIII, p. 845.
Ogier. — Comptes rendus, t. XCXII, p. 922.
H. Rose. — Pogg. Ann., t. XXVII, p. 111.

Iodures de soufre.

Guthrie. — Chem. Soc. Journal, t. XIV, p. 57.
Lamers. — Journal für prakt. Chem., t. LXXXIV, p. 349.
G. Lussac. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. LXXXVIII, p. 319.
Ogier. — Comptes rendus, t. XCII, p. 922.
G. Vom. Rath. — Pogg. Ann., t. CX, p. 116.
H. Rose. — Même recueil, t. XXVII, p. 115.

Chlorure de thionyle.

Carius. — Ann. der Chem. und Pharm,, t. CVI, p. 303, et t. CXI, p. 93.
Kremers. — Même recueil, t. LXX, p. 297.
Michaelis. — Même recueil, t. CLXX, p. 1, ou Zeitschrift für Chem. (2), t. VI, p. 460.
Ogier. — Comptes rendus, t. XCIV, p. 84.
Persoz et Bloch. — Comptes rendus, t. XXVIII, p. 86.
H. Schiff. — Ann. der Chemie und Pharmacie, t. CII, p. 111.
Würtz. — Comptes rendus, t. LXII, p. 460.

Chlorure de sulfuryle.

Beckurts et Otto. — Même recueil, 1878, p. 2058.
Behrend. — Deutsch. Chem. Ges. Ber., 1875, p. 1004.
Gustavson. — Deutsch. Chem. Ges. Ber., 1873, p. 9.
Carius. — Même recueil, t. CVI, p. 291.
Melsens. — Comptes rendus, t. XXXVI, p. 92.
Michaelis. — Jenaische Zeitsch. f. Med. und Nat., t. VI, p. 235 et 292.

Ogier. — Comptes rendus, t. XCIV. p. 84.
Regnault. — Ann. de Chim. et de Phys., t. LXIX, p. 170.
H. Schiff. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CII, p. 111.
Williamson. — Phil. Mag. (4), t. VII, p. 365.

Chlorure de pyrosulfuryle.

Armstrong. — Deutsch. Chem. Ges. Ber. II, p. 712, et t. III, p. 730.
Geuther. — Même recueil, 1872, p. 925.
Gustavson. — Deutsch. Chem. Ges. Ber., 1872, p. 331.
Konovaloff. — Comptes rendus, t. XCV, p. 1384.
N. Michaelis. — Jenaische Zeitsch. für Medic. und Natur., t. VI, p. 225, 240 et 292, ainsi que Zeitschrift für Chem. (2), t. VII, p. 149 et 152.
Ogier. — Comptes rendus, t. XCIV, p. 84 et 115.
Prudhomme. — Comptes rendus, t. LXX, p. 1137, et Bull. Soc. Chim., t. XIV, p. 385.
A. Rose. — Pogg. Ann., t. XLIV, p. 291.
Rosenstiehl. — Comptes rendus, t. LIII, p. 658.
Schützenberger. — Comptes rendus, t. LXIX, p. 352, et Bull. Soc. Chim., t. XX, p. 171 et 198.

Acide chlorhydrosulfurique.

Baumstark. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CXL, p. 75.
Beckurts und Otto. — Même recueil, 1878, p. 2058.
Behrend. — Même recueil, 1875, p. 1004.
Clausnizer. — Même recueil, 1878, p. 2008.
Dewar und Cranston. — Chem. News., t. XX, p. 174; Zeitschr. für Chem., 1869, p. 734.
Geuther. — Deutsch. Chem. Ges., Ber., 1872, p. 925.
Michaelis. — Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft, t. VI, p. 235, 240 et 292.
— Ann. der Chem. und Pharm., t. CLXX, p. 1.
Müller. — Même recueil, 1873, p. 227.
Orlowsky. — Même recueil, 1875, p. 352; Journ. für prakt. Chem. (2), t. XII, p. 158.
Purgold. — Comptes rendus, t. LXVII, p. 451 ; Zeitsch. Chem., 1868, p. 669.
Williams. — Chem. Soc. Journ. (2), t. VII, p. 304.
Williamson. — Lond. Roy. Soc. Proc., t. VII, p. 11 ; Ann. der Chem. und Pharm., t. XCII, p. 242.

Oxytétrachlorure de soufre.

Carius. — Ann. der Chem. und Pharm., t. CVI, p. 295.
Marchand. — Journal für prakt. Chem., t. XXII, p. 507.
Michaelis und Mathias. — Même recueil, t. VI, p. 1452.
Michaelis und Schifferdecker. — Berichte der deutsch. Chem. Geselles., t. VI, p. 996.
Millon. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XXIX, p. 327.

SÉLÉNIUM

Par M. MARGOTTET.

Se = 39,75.

HISTORIQUE.

Le sélénium a été découvert en 1817 par Berzélius. Voici comment ce grand chimiste expose l'historique de sa découverte :

« J'examinais, de concert avec Gottlieb Gahn, la méthode dont on se servait autrefois à Gripsholm[1] pour préparer l'acide sulfurique. Nous trouvâmes dans cet acide un sédiment en partie d'un brun clair, qui, traité par le chalumeau, répandait une odeur de rave pourrie et laissait un grain de plomb. Cette odeur avait été indiquée par Klaproth comme un signe annonçant la présence du tellure. Gahn se rappela alors qu'il avait souvent remarqué l'odeur du tellure autour des endroits où l'on faisait griller la mine de cuivre à Fahlun, d'où avait été tiré le soufre employé à la fabrication de l'acide. La curiosité de trouver un métal si rare dans ce sédiment brun, me détermina à l'examiner. En me livrant à cette recherche, j'avais seulement pour but de séparer le tellure ; mais il me fut impossible de découvrir du tellure dans la matière que j'explorais. Je fis alors rassembler tout le dépôt qui s'était formé pendant quelques mois, pendant la fabrication de l'acide sulfurique, par une combustion prolongée du soufre de Fahlun, et après en avoir réuni une grande quantité, je le soumis à un examen détaillé, qui m'y fit découvrir un corps inconnu dont les propriétés ressemblent beaucoup à celles du tellure. Cette analogie me détermina à l'appeler *sélénium*, du mot grec σελήνη, qui signifie la lune, tandis que *tellus* est le nom de notre planète. » (*Traité de chimie*, édition française, t. II, page 184.)

ÉTAT NATUREL.

Les minéraux sélénifères sont assez peu répandus dans la nature. Berzélius a

1. Près de Fahlun (Suède).

signalé, le premier, le séléniure double de cuivre et d'argent, $Cu^2Se + Ag^2Se$ (*euchaïrite*), et le séléniure de cuivre, Cu^2Se, *berzéline*, dans le voisinage l'un de l'autre, parmi des échantillons retirés d'une ancienne mine de cuivre à Skrikerum en Smöland. Ces espèces ne se rencontrent plus que dans quelques collections minéralogiques.

Nordenskiöld a découvert plus tard, parmi ces minéraux étudiés par Berzélius, une nouvelle espèce de séléniure contenant 19 pour 100 de thallium et qu'il a appelée *crookésite*.

Domeyko a fait connaître la présence de l'euchaïrite, associée quelquefois au séléniure de plomb, parmi certains minerais de cuivre du Chili.

Les autres minéraux sélénifères se rencontrent principalement dans le Harz, à Clausthal, Tilkerode et Lehrbach. Ce sont : le séléniure de plomb (*clausthalite*), libre ou associé aux séléniures de mercure, de cuivre ou de cobalt ; le séléniure de mercure (*tiemanite*). Le sélénium d'argent (*naumannite*) a été découvert à peu près pur par G. Rose dans des échantillons de séléniure de plomb du Harz oriental ; mais il est presque toujours associé aux séléniures d'argent et de cuivre.

Le minéral le plus riche en sélénium que l'on connaisse aujourd'hui est la *zorgite*, qui nous vient de la République Argentine (page 166).

Le sélénium a été rencontré à l'état de combinaison avec le soufre dans les produits volcaniques des îles Lipari ; il accompagne cet élément dans le soufre natif de Vulcano ; indépendamment des pyrites de Fahlun, on sait qu'il existe encore dans les pyrites de Kraslitz et de Luckawitz (Bohême), de Theux et d'Oneux (Belgique) ; dans la chalcopyrite de Rammelsberg et d'Anglesea ; dans les pyrites de Saint-Bel, près Lyon, et dans un très grand nombre d'autres pyrites.

EXTRACTION DU SÉLÉNIUM.

1. *Séléniures naturels.* — Le sélénium peut être extrait des séléniures métalliques par le procédé suivant, dû à Wöhler.

Le minéral réduit en poudre est traité par de l'acide chlorhydrique étendu pour enlever les carbonates terreux. On mêle la poudre lavée, puis séchée, avec son poids de flux noir (crème de tartre carbonisée). Le mélange est introduit dans un creuset, et recouvert d'une couche de poudre de charbon. Le creuset, garni de son couvercle, est exposé pendant une heure à une chaleur modérée. La masse refroidie est rapidement pulvérisée, puis portée sur un filtre sec et traitée par de l'eau bouillante, privée d'air. Elle cède à l'eau de lavage du séléniure de potassium, qui la colore en rouge brun. Si l'on fait ensuite passer un courant d'air dans cette dissolution, tout le sélénium se précipite en flocons rouges. Le sélénium ainsi mis en liberté est lavé, desséché et distillé dans une cornue sur un bain de sable. Il reste d'ordinaire dans la cornue un peu de séléniure métallique qui a été entraîné par le liquide alcalin.

Aujourd'hui, à l'exception de la zorgite, on ne traite jamais directement les séléniures naturels pour en isoler le sélénium ; on retire ce métalloïde de certains produits secondaires de l'industrie chimique où il s'accumule.

2. *Boues des chambres de plomb.* — Dans les nombreuses fabriques d'acide sulfurique où l'on brûle des pyrites sélénifères, le sélénium se trouve en notable proportion dans les dépôts des chambres de plomb. C'est là que Berzélius l'a découvert et isolé pour la première fois.

Le procédé suivi par Berzélius pour extraire le sélénium est très-long; on le remplace avantageusement par la méthode suivante, due à Wöhler.

On mêle le dépôt de sélénium, lavé et desséché, avec une partie de nitre et une demi-partie de carbonate de potasse, et on projette le mélange par petites portions dans un creuset porté au rouge; le soufre est alors transformé en acide sulfurique, et le sélénium en acide sélénique.

On dissout dans l'eau le résidu de la calcination; la dissolution filtrée est portée à l'ébullition avec un excès d'acide chlorhydrique, jusqu'au moment où elle est réduite à un petit volume; en y faisant ensuite passer un courant d'acide sulfureux, tout le sélénium se précipite sous forme d'une matière rouge floconneuse.

3. *Acide sulfurique.* — Le sélénium se trouve également dans l'acide sulfurique du commerce; sa présence est due à la réduction, par l'acide sulfureux, de l'acide sélénieux provenant du grillage des pyrites; une partie se dissout dans l'acide sulfurique, une autre partie reste en suspension dans la masse et est quelquefois assez forte pour lui communiquer une teinte rouge sanguinolente.

Pour reconnaître la présence du sélénium dans un acide sulfurique, il suffit d'étendre cet acide de trois fois son volume d'eau et de l'abandonner à un long repos dans un endroit chaud. On peut même doser le sélénium par ce procédé, à la condition d'opérer sur de grandes quantités de matière; lorsque le dépôt est terminé, on décante la liqueur claire avec un siphon; le sélénium déposé est recueilli sur un filtre taré; on le lave, on le sèche à 100 degrés, et on le pèse.

Voici, d'après M. Kienlen (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXVII, p. 441), les résultats de tels dosages dans l'acide sulfurique du commerce.

ACIDE DE GLOVER.

Densité	1,606 (54°,5 Baumé)
Sélénium par litre	$28^{mgr},3$
» pour 1000 grammes	$17^{mgr},6$

ACIDES DES CHAMBRES

Densité	1,552 (50°,2 Baumé)
Sélénium par litre	$34^{mgr},2$
» pour 1000 grammes	$22^{mgr},3$

Lorsqu'on fait usage d'acide sulfurique sélénifère pour l'affinage de l'argent, on obtient des lingots qui se prêtent mal à la composition d'alliages industriels, notamment à celle des alliages à 950 millièmes.

M. Debray a montré que ces lingots d'affinage, ordinairement au titre de 998 à 999, contiennent du séléniure d'argent qu'on peut mettre en liberté en dissolvant par exemple 150 grammes d'argent dans l'acide nitrique étendu à 10 ou 15° B. qui est presque sans action sur ce séléniure. (*C. R.*, t. LXXXII, p. 1156.)

4. *Acide chlorhydrique.* — Lorsque l'on emploie de l'acide sulfurique chargé de sélénium, dans la fabrication de l'acide chlorhydrique, ce métalloïde, volatil au rouge, est entraîné avec les vapeurs chlorhydriques pendant la calcination du sulfate dans les moufles, et se dépose dans les premières bonbonnes de condensation. Il y forme à la longue une espèce de vase, de couleur rouge-brique qui devient noire à la dessiccation. M. Kienlen (*loc. cit.*), qui a signalé ces dépôts comme une source industrielle importante, y a trouvé de 41 à 45 pour 100 de sélénium, mêlé à des déchets de toute nature, notamment à des matières goudronneuses provenant du mastic au goudron servant à luter les bonbonnes.

Voici le procédé recommandé par ce chimiste pour l'extraction du sélénium de ces dépôts. Les boues délayées dans l'eau sont traitées à froid par le chlore dans une série de gros flacons de Woolf. Le sélénium est converti en bichlorure qui, en présence de l'eau, donne de l'acide sélénieux transformé partiellement par le chlore en acide sélénique :

$$Se^2Cl^4 + 4HO = 2SeO^2 + 4HCl\ .$$
$$SeO^2 + 2HO + Cl = SeO^3,HO + HCl$$

Les liqueurs, fortement colorées en noir, sont filtrées sur une chausse en feutre, puis portées à l'ébullition en présence d'un grand excès d'acide chlorhydrique; l'acide sélénique est transformé en acide sélénieux avec dégagement de chlore. On ramène ensuite au volume primitif et on précipite le sélénium dans de grandes terrines en grès par le sulfite acide de sodium ajouté jusqu'à ce que la liqueur répande une forte odeur d'acide sulfureux. Le sélénium se précipite en gros flocons d'un magnifique rouge cramoisi qui s'agglomèrent en une masse poisseuse à reflets bronzés. On porte à l'ébullition par barbotage de vapeur; le précipité se réunit rapidement au fond de la terrine et se contracte sous la forme d'une masse gris d'acier, d'aspect spongieux. Il ne reste plus qu'à laver le sélénium obtenu, à le dessécher, à le fondre de préférence à feu nu dans un têt à rôtir en grès et à le couler dans l'eau ou dans des formes en verre.

5. *Traitement de la zorgite.* — Jusque dans ces dernières années, le sélénium coûtait 1000 francs le kilogramme; aujourd'hui le kilogramme revient à 40 francs seulement, grâce à la découverte d'un minéral d'une richesse extraordinaire en sélénium, la zorgite, qui nous vient de la République Argentine, et dont voici la composition :

Sélénium	30,80
Cuivre	15,00
Plomb	41,00
Fer	6,00
Argent	1,66
Argile et quartz	4,60
	99,06

C'est avec ce minerai que M. Billaudot a pu préparer tout le sélénium qu'il a présenté à l'Exposition internationale d'électricité, en 1881, sous forme de plaques coulées dont quelques-unes avaient 3 centimètres d'épaisseur et pesaient jusqu'à 12^k,600.

Voici la méthode qu'il emploie pour extraire le sélénium de la zorgite.

Le minerai, finement pulvérisé, est traité par de l'eau régale formée de cinq parties d'acide chlorhydrique concentré et d'une partie d'acide nitrique à 36° B. Après avoir évaporé la liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, pour éliminer les acides chlorhydrique et nitrique, on reprend le résidu par l'eau, et on se débarrasse de la presque totalité du chlorure de plomb par filtration. La liqueur filtrée, contenant tout l'acide sélénieux, est soumise à l'action d'un courant d'acide sulfureux qui en précipite tout le sélénium sous forme d'une poudre rouge marron. Cette poudre, lavée d'abord à l'eau pour lui enlever le chlorure de cuivre, est portée ensuite à l'ébullition avec de l'acide chlorhydrique pur pour la débarrasser des dernières traces de chlorure de plomb ; finalement elle est lavée à l'eau pure, et fondue dans un creuset de plombagine.

Le sélénium qu'on trouve dans le commerce appartient ordinairement à la modification vitreuse; pour l'obtenir en assez grande masse, il est essentiel de refroidir brusquement le sélénium fondu. M. Billaudot coule, pour cela, le sélénium fondu dans une filière en cuivre plongée dans l'eau, et sans attendre la solidification, il fait arriver un courant d'eau sur la surface du liquide. Par ce brusque refroidissement, la masse se transforme intégralement en sélénium vitreux.

Purification du sélénium. — Le sélénium du commerce peut renfermer du soufre ou du tellure ; pour séparer ces trois éléments, on fond le mélange avec sept ou huit parties de cyanure de potassium dans un matras traversé par un courant d'hydrogène. La masse ainsi traitée est portée à l'ébullition avec de l'eau. Si l'on y fait passer un courant d'air, le tellure se précipite. On sursature ensuite la liqueur par l'acide chlorhydrique; au bout de vingt-quatre heures, tout le sélénium qui avait été transformé en séléniocyanate est déposé. Le soufre reste en dissolution.

MODIFICATIONS ALLOTROPIQUES.

Le sélénium est un corps qui, comme le soufre, se presente sous un grand nombre de modifications, suivant le procédé employé pour l'isoler, ou les manipulations qu'on lui a fait subir.

Toutes ces modifications peuvent être ramenées à deux principales :

1° Celles qui sont solubles dans le sulfure de carbone;

2° Celles qui sont insolubles dans ce liquide.

Modifications solubles dans le sulfure de carbone. — 1° *Sélénium vitreux.* — C'est principalement à Berzélius et à M. Regnault que nous devons l'étude de cette variété de sélénium.

(Berzélius, *loc. citat.* Regnault, *Ann. de chim. et de phys.*, (3), t. XLVI, p. 281.)

Lorsqu'on coule du sélénium fondu sur une plaque de porcelaine, ce corps se solidifie sous forme d'une masse noire, à surface brillante, dont la cassure ressemble à celle d'un verre noir, mais qui ne présente pas l'éclat métallique; les

petites esquilles qu'on en détache paraissent rouge rubis par transparence; sa poussière est grise, et laisse une trace rouge lorsqu'on la frotte sur le papier. Cette variété se conserve indéfiniment sans altération.

Le sélénium vitreux ne présente pas un point déterminé de fusion ou de solidification ; sous l'action de la chaleur, il se ramollit progressivement ; lorsqu'il est visqueux, on peut l'étirer en fils fins ; il ne devient complètement liquide qu'au-dessus de 250 degrés.

Si on suit la marche du refroidissement avec un thermomètre plongé dans du sélénium fondu, on ne constate aucun temps d'arrêt dans la marche descendante du thermomètre ; il faudrait en conclure que la chaleur de solidification reste dans la masse du sélénium solidifié.

Pour ralentir le refroidissement, et pour mieux mettre en évidence ses irrégularités, Regnault a suivi de minute en minute la marche d'un thermomètre plongé dans du sélénium liquide, et maintenu dans une étuve à 100°.

Pour descendre de 241°,6 à 116°,8, il a fallu 55 minutes ; pendant cette période, le refroidissement a été régulier.

Le tableau suivant montre quelle a été ensuite la marche du refroidissement.

55'	116°,8		85'	113°	
		— 1,8			+ 1,05
60	115,0		90	114,05	
		— 1,6			+ 1,85
65	113,4		95	115,9	
		— 0,6			+ 2,00
70	112,80		100	117,9	
		— 0,20			+ 2,85
75	112,60		105	120,75	
		— 0,05			+ 0,55
80	112,55		110	121,3	

La vitesse de refroidissement a donc diminué d'une manière anormale depuis la 55e jusqu'à la 75e minute. De la 75e à la 80e, le thermomètre est resté sensiblement stationnaire ; il a remonté ensuite jusqu'à la 110e minute ; il a repris enfin une marche descendante régulière.

La seule anomalie a donc lieu au-dessous de 120° ; le ralentissement, puis la marche ascendante du thermomètre, prouvent que la solidification fait alors des progrès rapides.

La solidification complète se produit vers 50°.

La densité du sélénium vitreux est 4,282 à 20°. A l'état solide ce corps ne conduit ni la chaleur, ni l'électricité ; lorsqu'il est fondu, il paraît être quelque peu conducteur de l'électricité.

Le sélénium vitreux, pris en masse compacte, ne se dissout pas dans le sulfure de carbone ; mais si on le réduit en grains, en le fondant et le coulant ensuite dans l'eau froide, et si on le met pendant quelques semaines dans un vase fermé, avec du sulfure de carbone, une partie du sélénium vitreux se dissout, et les grains se recouvrent d'un dépôt de petits cristaux à faces éclatantes.

2° *Sélénium précipité par l'acide sulfureux dans les dissolutions d'acide sélénieux.* — Si l'on ajoute une dissolution d'acide sulfureux ou de sulfite d'ammoniaque à une dissolution d'acide sélénieux additionnée d'acide chlorhydrique, la liqueur laisse déposer à froid des flocons rouges de sélénium ; la précipitation n'est complète que si on fait bouillir la liqueur ; alors le sélénium est d'un gris foncé presque noir.

Les dissolutions d'acide sélénieux dans l'acide chlorhydrique sont également décomposées par le zinc, le fer, le chlorure de zinc, l'acide phosphoreux.

A froid, dans une liqueur étendue, le sélénium précipité forme une pellicule jaune d'or ; dans une liqueur concentrée, il se présente sous forme d'une poudre écarlate qui s'agglomère par l'ébullition de la liqueur, et devient presque noire.

A 20°, ce sélénium en poudre a pour densité 4,259.

Le sélénium se dissout sans altération, avec une belle couleur verte, dans l'acide sulfurique concentré. Cette solubilité explique comment il peut s'en trouver dans l'acide sulfurique du commerce.

L'eau, ajoutée à une telle dissolution, en précipite du sélénium rouge soluble dans le sulfure de carbone.

Les dissolutions d'acide sélénhydrique, décomposées par oxydation au contact de l'air, ou par l'électrolyse, donnent la même variété de sélénium.

Cristallisation du sélénium dans le sulfure de carbone. — A 46°,6, point d'ébullition du sulfure de carbone, 100 parties de ce corps dissolvent 0,1 du sélénium des modifications précédentes ; à 0°, la même quantité n'en dissout plus que 0,016.

Toutefois le sélénium provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique par la pile est presque complètement soluble dans le sulfure de carbone. (Berthelot.)

On obtient des cristaux de sélénium mesurables, en exposant pendant longtemps, alternativement à la température ordinaire, et à une température voisine de 100 degrés, un mélange de sélénium et de sulfure de carbone, enfermé dans un tube très-résistant fermé à la lampe.

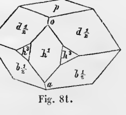


Fig. 81.

Ces cristaux appartiennent au prisme oblique à base rhombe : les faces p sont prédominantes ; les faces m, très-rares, sont remplacées par l'octaèdre rhomboïdal $d^{\frac{1}{2}}$, $b^{\frac{1}{2}}$ et les faces latérales h^3 (fig. 81).

Les principaux angles ont les valeurs suivantes :

$p\,h^1$	=	104° 6′
$p\,h^3$	=	101° 2′
$p\,d^{\frac{1}{2}}$	=	124° 13′
$p\,b^{\frac{1}{2}}$	=	112° 36′
$d^{\frac{1}{2}}b^{\frac{1}{2}}$	=	123° 11′
$d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{2}}$	=	90° 33′

La densité de ces cristaux, à 15°, a été trouvée de 4,48. Maintenus pendant quelque temps à la température de 150° environ, les cristaux de sélénium deviennent presque noirs; ils sont alors insolubles dans le sulfure de carbone; en même temps leur densité est devenue égale à 4,7. (Mitscherlich, *Ann. de chim et de phys.* (3), t. XLVI, p. 381.)

Modifications insolubles dans le sulfure de carbone. — 1° *Sélénium métallique, ou en grains.* — C'est une modification que la chaleur fait subir au sélénium vitreux. Lorsqu'on élève lentement la température de cette dernière variété de sélénium, au moment où le thermomètre atteint 96 ou 97°, la température s'élève rapidement, et en peu de minutes elle dépasse 200 et 230°.

En même temps, l'état physique du sélénium a complètement changé; sa surface présente l'éclat métallique; sa cassure, au lieu d'être vitreuse, est à grains métalliques très fins comme celle de la fonte grise; en un mot, le sélénium ainsi transformé présente le caractère métallique au même degré que le tellure.

Regnault a démontré que si toute la chaleur dégagée dans la transformation précédente avait été employée à échauffer la masse du sélénium, la température de celle-ci se serait élevée de 98 à 329 degrés.

Le poids spécifique du sélénium métallique, à 20°, est 4,801.

Malgré le dégagement de chaleur énorme qui se manifeste au moment où le sélénium vitreux se transforme en sélénium métallique, ces deux variétés ont la même chaleur spécifique entre certaines limites.

Entre + 7° et — 20° la chaleur spécifique du sélénium vitreux, est. . 0,07468
métallique. . 0,07476

Entre + 20 et + 98° la différence est très-forte : en effet, la chaleur spécifique du sélénium vitreux est 0,1031
métallique. . 0,07616

Cette différence peut tenir à ce que le sélénium vitreux se ramollit beaucoup plus facilement par la chaleur que le sélénium métallique ; de sorte qu'à la température de 80 ou 90° il renferme déjà une partie notable de sa chaleur latente de fusion. (Regnault.)

Le sélénium métallique est meilleur conducteur de la chaleur et de l'électricité que le sélénium vitreux (Voir page 171).

2° *Sélénium des séléniures alcalins.*

Si l'on expose à l'action de l'air une dissolution de séléniure de potassium obtenue en faisant bouillir le métalloïde avec une solution de potasse ou de soude, ou en chauffant dans un matras du sélénium avec du cyanure de potassium, le sélénium se dépose en cristallisant : mais les cristaux ainsi obtenus ne sont pas mesurables.

3° *Sélénium mis en liberté dans l'électrolyse des dissolutions d'acide sélénieux.* — Cette variété de sélénium est, partie soluble, partie insoluble dans le sulfure de carbone; mais la portion qui s'y dissout tout d'abord y devient insoluble par le seul fait de l'évaporation de la liqueur. (Berthelot.)

Le sélénium métallique, par sa forte densité, paraît correspondre au soufre octaé-

drique; les cristaux de sélénium obtenus au moyen du sulfure de carbone sont clinorhombiques, comme le soufre prismatique. Peut-être pourrait-on rapprocher le sélénium vitreux du soufre mou, et le sélénium rouge amorphe du soufre amorphe?

PROPRIÉTÉS DU SÉLÉNIUM.

La température d'ébullition du sélénium a été déterminée par M. Troost, en employant la méthode décrite dans cette Encyclopédie, tome I, page 486; ce savant ayant trouvé des nombres compris entre 664° et 666°, a admis le nombre 665° pour le point d'ébullition du sélénium sous les pressions voisines de 760^{mm}. On peut donc utiliser cette température constante, comme celle du mercure et du soufre en ébullition, pour effectuer, dans des vases en verre de Bohême, des réactions chimiques qui exigent un temps prolongé, et pour déterminer des densités de vapeurs. (*C. R.*, tome XCIV, page 1508.)

La vapeur du sélénium est moins foncée que celle du soufre, mais plus que celle du chlore; elle ne dégage l'odeur du raifort que quand elle est à une température assez élevée pour s'oxyder. Lorsqu'elle se condense dans des vases étroits, elle donne naissance à des gouttelettes noires qui se rassemblent comme celles du mercure; mais si on la fait arriver dans de larges vaisseaux, où elle puisse être brusquement refroidie par l'air qui y pénètre aussi, elle se dépose sous forme d'une poudre rouge-cinabre analogue au soufre en fleurs.

Avant de se déposer, elle ressemble à une fumée rouge.

Sa densité de vapeur à . . .	860° est	7,67
à . . .	1040°	6,37
à . . .	1420°	5,68

(H. Sainte-Claire Deville et L. Troost, *Ann. de chim. et de phys.* (3), t. LVIII, p. 290 et 297.)

Conductibilité électrique du sélénium. — On sait depuis Berzélius que le sélénium vitreux ne conduit pas l'électricité; Hittorf a montré le premier que le sélénium métallique est, au contraire, bon conducteur. M. Willougby Smith a fait voir, en 1873, que la résistance opposée par le sélénium au passage d'un courant électrique est moindre lorsqu'il est exposé à la lumière que lorsqu'il est dans l'obscurité. En général, toute variation dans l'intensité de la lumière qui éclaire le sélénium, entraîne des variations correspondantes dans la conductibilité de ce métalloïde. Cette propriété a été appliquée par MM. Graham Bell et Tainter à la construction du *photophone*, instrument qui a pour objet de transmettre les sons par l'intermédiaire d'un rayon lumineux. (*Ann. de chimie et de phys.* (5), t. XXI, p. 399.)

Ayant en vue la construction du photophone, on s'est attaché à produire la variété du sélénium dont la conductibilité électrique est la plus sensible à l'action de la lumière. MM. Graham Bell et Tainter ont conseillé le procédé suivant.

On chauffe sur une étuve à gaz ordinaire le sélénium noir vitreux du commerce. A partir d'une certaine température, sa belle surface polie se ternit, et paraît se

couvrir d'un léger nuage; après quelques instants, toute cette surface est devenue granuleuse et cristalline; il n'y a plus qu'à laisser refroidir le sélénium sans précaution spéciale.

Le changement d'aspect qui vient d'être décrit résulte de ce que le sélénium prend, tout en restant solide, l'état cristallisé. Pour s'en assurer, il suffit de supprimer la source de chaleur dès l'apparition de la pellicule terne dont il a été parlé ci-dessus, et d'observer au microscope la surface du sélénium; on y voit des cristaux distincts et séparés, semblables à des flocons de neige grisâtres sur un fond rouge rubis. Si la cristallisation est plus avancée, ces cristaux ressemblent à des basaltes détachés les uns des autres.

Le sélénium ainsi préparé est bon conducteur de l'électricité et sensible à l'action de la lumière.

SPECTRES DU SÉLÉNIUM.

Spectre d'absorption. — M. Gernez a constaté que la vapeur du sélénium, observée sous une couche de 25 cent. d'épaisseur, absorbe tous les rayons du spectre jusqu'à la région rouge voisine de la position occupée par la raie C du spectre solaire. Dans un tube de porcelaine fermé à ses deux extrémités par des lames de verre parallèles, et chauffé graduellement par une rampe de becs de gaz, on n'observe, pendant toute la période d'échauffement, qu'une extinction progressive de toutes les régions du spectre, à partir des rayons les plus réfrangibles jusqu'aux rayons rouges, sans aucune trace de raies noires. Mais si l'on continue à élever la température, la teinte de la vapeur plus dilatée s'éclaircit, et les diverses régions du spectre reparaissent sillonnées de faisceaux de bandes noires dans le bleu et le violet.

Le phénomène présente une certaine ressemblance avec le spectre d'absorption de l'acide sélénieux, mais elle n'est pas due à la production accidentelle de cette substance, car dans les expériences de M. Gernez, le sélénium était toujours chauffé dans une atmosphère d'acide carbonique soigneusement desséché, et il ne produisait aucune trace visible d'acide sélénieux. (*C. R.*, t. LXXIV, p. 1190.)

En faisant usage du tube à gaines, décrit page 6, on peut obtenir, avec le sélénium, un spectre de bandes (primaire) dans lequel les bandes sont à peu près deux fois plus espacées que celles du soufre; en employant la bobine, ou la machine de Holtz, on a un spectre de lignes (secondaire). Le sélénium donne encore le spectre primaire par voie de combustion, ou lorsqu'on le volatilise dans le gaz d'éclairage, ce que ne faisait pas le soufre. (G. Salet, *Ann. de chimie et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 48.)

1. *Spectre primaire.* — Les longueurs d'onde des milieux des principales bandes de ce spectre sont : 587; 579; 565; 550; 537; 527; 516; 505; 495; 484.

2. *Spectre secondaire.* — Les longueurs d'onde des principales raies fines de ce spectre sont : α 530,7 (très vive); β 527; γ 522,3 (vive); 517,1 (vive); ε 514,2 (vive); ζ 509,5. 507; η 499,5, 497; θ 484; ψ 476.

ÉQUIVALENT DU SÉLÉNIUM.

M. Dumas a déterminé l'équivalent du sélénium en faisant la synthèse du chlorure de sélénium. Il pesait le chlorure formé par l'action du chlore en excès sur du sélénium pesé d'avance, avec la précaution de faire passer l'excès de chlore dans un tube refroidi à 20° et ensuite dans un tube plein d'amiante, afin d'arrêter les dernières traces de chlorure de sélénium.

La moyenne de sept déterminations lui a donné le nombre 39,75. (*Ann. de chimie et de physique* (3), t. IV., p. 186.)

COMBINAISONS DU SÉLÉNIUM AVEC L'OXYGÈNE.

Le sélénium n'a qu'une faible affinité pour l'oxygène; au contact de l'air, s'il n'est chauffé que faiblement, il se volatilise sans s'oxyder; mais quand il touche une flamme, il lui communique une belle couleur d'un bleu azuré pur; en même temps sa vapeur acquiert une forte odeur de raifort, qui rappelle aussi celle du chou pourri.

On peut enflammer le sélénium dans l'oxygène pur; dans un petit ballon, ce corps prend feu au moment où il entre en ébullition, et se transforme intégralement en acide sélénieux; sa flamme est peu éclairante, blanche à la base, vert bleuâtre sur les bords et à la pointe.

OXYDE DE SÉLÉNIUM.

$$SeO = 47,75$$

Berzélius a attribué à la présence de cet oxyde l'odeur de raifort qui se développe lorsqu'on chauffe le sélénium dans un ballon plein d'air. En faisant passer cet air dans l'eau, ce liquide acquiert l'odeur de raifort, et la conserve même après que l'on a précipité l'acide sélénieux par l'acide sulfhydrique.

D'après Berzélius, cet oxyde prendrait encore naissance en chauffant un mélange de sélénium et d'acide sélénieux; en dissolvant incomplètement du sulfure de sélénium dans l'eau régale; l'oxyde de sélénium se formerait encore en même temps que du sélénium au fur et à mesure de la réduction de l'acide sélénieux par le soufre. Ce composé n'ayant été caractérisé que par son odeur, son existence est encore fort hypothétique.

ACIDE SÉLÉNIEUX.

$$SeO^2 = 55,75$$

Préparation. — 1. Lorsqu'on fait passer un courant d'oxygène sur du sélénium fondu dans un ballon, l'acide sélénieux se sublime.

2. Le sélénium se dissout difficilement dans l'acide nitrique, même à l'ébullition; néanmoins, par refroidissement, la liqueur dépose de longs prismes striés d'acide sélénieux hydraté. Il se dissout plus aisément dans l'eau régale; par l'évaporation, le chlore et l'acide nitrique s'échappent d'abord, l'acide sélénieux reste sous forme d'une masse blanche qui se sublime sans fondre un peu au-dessous du point d'ébullition de l'acide sulfurique.

Pour être sûr que l'acide sélénieux est pur, il est bon de le redissoudre dans l'eau, y ajouter de l'eau de baryte, de manière à précipiter l'acide sulfurique qu'il pourrait contenir, évaporer à sec et sublimer.

Propriétés. — L'acide sélénieux, à l'état de vapeur, est d'une couleur jaune, plus pâle que celle du sélénium gazeux. Cette vapeur donne un spectre d'absorption qui consiste en un système de raies très-nettes dans le bleu et dans le violet. Il ne s'en trouve pas dans la région la moins réfrangible. Ce spectre a été étudié par M. Gernez en employant la même disposition que pour le soufre et le sélénium (*C. R.*, t. LXXIV, p. 704). Elle se condense sur une paroi froide en longues aiguilles d'un grand éclat qui peuvent acquérir plusieurs centimètres de longueur.

Au contact de l'air, ces cristaux deviennent mats; ils absorbent la vapeur d'eau sans toutefois s'humidifier, mais ils deviennent adhérents les uns aux autres; ils ont une saveur acide franche qui laisse une sensation de chaleur brûlante sur la langue; ils sont solubles dans l'eau en toute proportion; leur solution dépose, par un refroidissement rapide, de petits grains cristallins; mais si le refroidissement est lent, elle dépose des prismes striés d'acide hydraté, SeO^2,HO.

La solution d'acide sélénieux additionnée d'acide chlorhydrique, est réduite complètement à chaud par l'acide sulfureux ou par les bisulfites; elle dépose du sélénium rouge amorphe. Tous les métaux, à l'exception de l'or, du platine et du palladium, opèrent une réduction analogue; il en est de même du chlorure stanneux, mais non du sulfate ferreux. L'acide sulfhydrique produit un précipité jaune qui, d'après Berzélius, est un sulfure ayant pour formule SeS^2, mais que Rose considère comme un mélange de soufre et de sélénium.

L'acide sélénieux est transformé en acide sélénique par tous les agents oxydants, notamment par le chlore en présence de l'eau, le bichromate de potasse, les peroxydes de manganèse et de plomb, le nitre en fusion, etc., etc.

COMBINAISONS DE L'ACIDE SÉLÉNIEUX AVEC LES HYDRACIDES.

1. *Acide sélénieux et acide chlorhydrique.* — Ces deux composés réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur; ils donnent naissance à deux composés :

1° SeO^2,HCl, qui est un liquide ambré ;
2° $SeO^2,2HCl$, masse cristalline jaune clair.

2. *Acide sélénieux et acide bromhydrique.* — L'acide sélénieux absorbe l'acide bromhydrique sec avec une grande énergie ; pour éviter toute décomposition, il est

donc essentiel de réaliser la combinaison à basse température ; ils donnent naissance à deux composés :

1° $SeO^2,2HBr$, masse de paillettes brillantes, gris d'acier.

Ce composé n'a pas de tension appréciable à 55° ; à une plus haute température, il se décompose en donnant du sélénium, du brome et de l'eau. Porté à 120°, dans un tube à deux branches, il se condense dans la branche refroidie à 20°, de l'eau chargée d'acide bromhydrique, du brome et un peu de sélénium entraîné ; en même temps, il se dépose de l'anhydride sélénieux sur les parois. Le brome et le sélénium, devenus libres, se combinent lentement en donnant de beaux prismes transparents, rouge rubis, de bromure de sélénium.

2° $2SeO^2,5HBr$, paillettes brunes et brillantes obtenues en faisant absorber de l'acide bromhydrique au composé précédent maintenu à — 15°. Ces cristaux sont décomposables au-dessus de 65°, en donnant du brome, du sélénium et de l'eau ; mais à des températures inférieures, il perd seulement HBr et laisse $SeO,4HBr$.

Les tensions de dissociation des deux premiers et du dernier de ces composés ont été observées aux moyen de l'appareil décrit tome I, page 595 ; les résultats sont les suivants :

SeO^2,HCl		$SeO^2,2HCl$		$2SeO^2,5HBr$	
Temp.	Pressions	Temp.	Pressions	Temp.	Pressions
10°	0mm	— 20°	60mm	— 6.	108mm
30°	15	— 18,4	70	0.	135
40°	48	0,0	219	+ 11.	191
55°	142	+ 12,0	418	14.	209
75°	313	13,5	447	30.	287
76°	358	15,2	506	41.	355
100°	664	22,5	672	54.	404
118°	1012	35,0	995	62.	440

L'acide sélénieux et l'acide iodhydrique réagissent l'un sur l'autre, même à — 10°, secs ou en présence de l'eau. Il se produit de l'eau et le sélénium et l'iode sont mis en liberté.

L'acide sélénieux se combine également avec dégagement de chaleur aux acides cyanhydrique et fluorhydrique. (A. Ditte, *C. R.*, t. LXXXIII, p. 56 et 253.)

ACIDE SÉLÉNIQUE.

$SeO^5,HO = 72,75$

Ce composé, découvert par Mitscherlich en 1827, n'est pas connu à l'état anhydre.

Préparation. — 1. On peut le préparer en traitant le sélénium ou l'acide sélénieux par le chlore en présence de l'eau.

Le sélénium, réduit en poudre et humecté d'eau, est d'abord transformé par le chlore en chlorure de sélénium ; on étend ensuite cette dissolution de beaucoup d'eau, et on y fait encore passer du chlore jusqu'à refus ; on obtient ainsi un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sélénique. On arrive au même résultat en traitant par le chlore une dissolution aqueuse d'acide sélénieux.

2. Mais il est préférable de recourir au procédé suivant.

On fond de l'acide sélénieux avec du nitrate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes ; on fait bouillir la masse reprise par l'eau avec de l'acide azotique ; on y ajoute ensuite une dissolution d'azotate de chaux.

Le précipité de séléniate de chaux apparaît immédiatement, mais il n'est complet qu'après que la liqueur a été suffisamment concentrée ; après l'avoir convenablement lavé, on le fait bouillir avec de l'oxalate de cadmium ; l'oxalate de chaux ayant été séparé par le filtre, on précipite dans le liquide filtré le cadmium au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique, et on porte la liqueur filtrée à l'ébullition pour chasser l'acide sulfhydrique en excès ; on obtient ainsi une dissolution d'acide sélénique pure. (V. Hauer, *Jahresb.*, 1860, p. 85).

3. Enfin on peut encore opérer de la manière suivante : On traite une dissolution d'acide sélénieux par de l'azotate d'argent ; le sélénite d'argent ainsi précipité est mis en suspension dans l'eau ; on y ajoute du brome jusqu'à ce que la liqueur prenne une teinte légèrement orangée ; la liqueur filtrée et évaporée est une dissolution d'acide sélénique ne contenant pas d'acide sélénieux. (Thomsen, *Bull. Soc. chim.*, t. XIII, p. 341.)

Propriétés. — Si l'on a poussé l'évaporation jusqu'à 165°, la dissolution d'acide sélénique a pour densité 2,524 ; jusqu'à 267°, 2,600 ; jusqu'à 285°, 2,625.

A ce degré de concentration, elle contient déjà de l'acide sélénieux libre. Quand elle a acquis sa densité maximum, elle contient environ 16 pour 100 d'eau, tandis que l'acide SeO^3,HO n'en contient que 12 pour 100.

L'acide sélénique a la consistance de l'acide sulfurique, il est incolore, âcre et caustique comme lui ; il s'échauffe au contact de l'eau autant que l'acide sulfurique, et attire peu à peu l'humidité de l'air.

Il dissout le zinc et le fer avec dégagement d'hydrogène ; sous l'action de la chaleur, il peut dissoudre le cuivre et même l'or, en se réduisant en acide sélénieux ; mais il est sans action sur le platine.

Le mélange des acides sélénique et chlorhydrique dégage du chlore sous l'action de la chaleur ; c'est donc une sorte d'eau régale qui peut dissoudre l'or et le platine.

L'acide sulfureux ne réduit pas l'acide sélénique ; pour mettre le sélénium en liberté, il faut d'abord faire bouillir l'acide sélénique avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore, et ajouter ensuite l'acide sulfureux ou le bisulfite d'ammoniaque.

Les sulfates et les séléniates correspondants présentent entre eux les plus grandes analogies pour la forme cristalline, la couleur et les caractères extérieurs ; on les distingue par ce fait que les séléniates, comme l'acide sélénique, dégagent du chlore lorsqu'on les bouillir avec de l'acide chlorhydrique.

ACIDE SÉLNÉIOHYPOSULFUREUX. — ACIDE TRITHIONIQUE.

Une dissolution neutre de sulfate de potassium ou de sodium, portée à l'ébullition, dissout le sélénium en assez grande abondance, mais le dépose en partie par refroidissement. La liqueur, débarrassée de ce dépôt par filtration, peut être concentrée à froid sans se décomposer; elle donne successivement naissance à deux dépôts de cristaux d'inégale solubilité.

Les premiers, les plus difficilement solubles, sont des cristaux de séléniotrithionate de potassium, mêlés avec du sulfate de potassium. Les cristaux qui constituent le deuxième dépôt sont des tables hexagonales de séléniohyposulfite de potassium.

Séléniohyposulfite de potasse, $SSeO^2,KO$. — Les cristaux de ce sel, débarrassés aussi bien que possible de l'eau-mère qui y est fortement adhérente, sont déliquescents dans l'air humide, et efflorescents au-dessus de l'acide sulfurique.

Ils brunissent sous l'action de la chaleur, par suite de la formation d'un séléniure de potassium.

L'eau froide précipite du sélénium, aussi bien des cristaux desséchés que de leur dissolution concentrée; il se forme simultanément du séléniotrithionate de potasse.

Toutefois la décomposition n'est alors que partielle; les acides, au contraire, précipitent tout le sélénium, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlorure de baryum donne, avec la dissolution de séléniohyposulfite de potassium, un précipité de sulfite de baryum et un dépôt de sélénium.

Le chlorure de calcium se comporte d'une manière analogue.

Chauffée avec la dissolution ammoniacale d'un sel d'argent, la dissolution de séléniohyposulfite de potasse donne naissance à un précipité de séléniure d'argent en même temps qu'il se forme du sulfate de potasse :

$$SSeO^2KO, + AgO = AgSe + KO,SO^3.$$

Si on la fait bouillir avec du cyanure de mercure, elle forme du séléniure de mercure, de l'acide sulfurique et de l'acide cyanhydrique :

$$SSeO^2,KO + AgO = AgSe + KO,SO^3.$$

Séléniotrithionate de potasse. $S^2\,Se\,O^5,KO$.

Indépendamment du mode de préparation indiqué ci-dessus, ce sel s'obtient encore en ajoutant une dissolution de bisulfite de potassium à une dissolution concentrée de séléniohyposulfite de potassium ; il cristallise par évaporation de la liqueur.

Il se dépose également en fines aiguilles, d'une dissolution concentrée de séléniohyposulfite de potassium à laquelle on ajoute une dissolution concentrée d'acide sélénieux.

On l'obtient toujours en cristaux brillants, généralement incolores, quelquefois

d'un jaune verdâtre. Ils sont anhydres, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau sans décomposition.

Leur dissolution ne précipite pas immédiatement par l'addition d'un acide; portée à l'ébullition, elle laisse déposer du sélénium et dégage de l'acide sulfureux.

Le chlorure de baryum n'y produit aucun précipité. La dissolution ammoniacale d'un sel d'argent la décompose comme l'indique l'équation suivante :

$$S^2SeO^5,KO + AgO + HO = SO^5,KO + SO^5,HO + AgSe$$

Les propriétés de l'acide séléniotrithionique sont encore à peu près complètement inconnues.

ACIDE SÉLÉNHYDRIQUE.

$$HSe = 40,75$$

Formation. — Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène et de la vapeur de sélénium sur la pierre ponce portée à 400°, on détermine la formation de l'acide sélénhydrique. (Corenwinder, *Ann. de chim, et de phys.* (3), t. XXXIV, p. 77.)

La combinaison directe des deux gaz prend naissance à 440°, elle est formée avec absorption de chaleur :

Si l'on porte vers 500°, en vase clos, un mélange de sélénium et d'acide iodhydrique, on forme de l'acide sélénhydrique et de l'iode devient libre ; par abaissement de température, la réaction inverse prend naissance, et le sélénium se dépose à l'état cristallisé (Hautefeuille).

La formation et la décomposition de l'acide sélénhydrique par la chaleur ont été complètement élucidées par les expériences suivantes, dues à M. A. Ditte. (*Annales de l'École Normale supérieure* (2), tome I, p. 293.)

Quand on chauffe au-dessous de 300 degrés un tube de verre rempli d'hydrogène et contenant du sélénium, on voit, au bout d'un temps qui varie avec les conditions de l'expérience, apparaître, en dehors de la partie chauffée, de belles aiguilles de sélénium cristallisé disposées en un réseau qui occupe toute la section du tube; elles se déposent en un point où la température est inférieure de très peu au point de fusion du sélénium (vers 250 degrés), et la présence de l'hydrogène est indispensable à la réaction, qui n'a pas lieu avec d'autres gaz. On trouve dans la manière dont se forme, ou se décompose l'acide sélénhydrique, l'explication de ce phénomène : en effet, la vapeur de sélénium se combine directement à l'hydrogène au-dessus de 200 degrés, mais à une température déterminée quelconque, la combinaison n'est jamais complète; en enfermant dans un tube de verre de l'hydrogène avec un excès de sélénium, chauffant le tube à un certain degré, puis le refroidissant brusquement, l'analyse des gaz qu'il contient montre que la proportion d'acide sélénhydrique formé augmente d'abord, et que bientôt elle atteint une valeur maximum qu'elle ne peut dépasser. La quantité maximum d'acide sélénhydrique est fonction de la température; le tableau suivant montre qu'elle va en

augmentant depuis le point de fusion du sélénium jusqu'à 520 degrés environ, puis qu'elle diminue quand on chauffe au delà.

Températures	HSe formé.
205°	0,0
250	6,8
275	12,0
305	22,4
325	28,5
350	37,8
440	51,7
Vers 500	60,7
520	63,9
590	47,5
640	45,1

Si, après avoir chauffé deux tubes dans des conditions identiques et telles que la quantité d'acide sélénhydrique formé à leur intérieur n'augmente plus, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on laisse revenir l'autre très lentement à la température ordinaire, on trouve que ce dernier contient moins d'acide que le premier, et d'autant moins que le refroidissement a été plus lent; ce gaz s'est donc partiellement décomposé par suite de l'abaissement de la température. En chauffant d'abord les tubes à 500 degrés de telle manière qu'ils renferment la quantité maximum 63,9 pour 100 d'acide, puis maintenant l'un d'eux très-longtemps à une température fixe inférieure à 520 degrés, on trouve pour la proportion d'acide qui reste non décomposé à cette température :

Températures.	H Se restant non décomposé.
155	37,0
205	27,7
255	24,6
270	20,2
305	22,6
325	28,9
350	37,9
440	51,7

La comparaison de ces résultats avec ceux que donne la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène montre qu'à chaque température supérieure à 270 degrés correspond une quantité déterminée d'acide sélénhydrique constante et toujours la même, soit que le tube chauffé dans ces conditions contienne d'abord de l'acide tout formé, soit qu'il n'en renferme que les éléments. Au-dessous de 270 degrés la combinaison et la décomposition sont tellement lentes qu'on ne peut pas regarder comme définitivement fixées les quantités qui subsistent à ces températures.

Ainsi, l'acide sélénhydrique éprouve déjà vers 150 degrés une décomposition sensible mais très lente : la quantité dissociée atteint vers 270 degrés une valeur

maximum à partir de laquelle elle décroît peu à peu; elle passe vers 500 degrés par un minimum, puis elle augmente de nouveau quand la température s'élève davantage; ce phénomène est tout à fait comparable à celui qu'offre le sous-chlorure de silicium qui paraît posséder entre 700 et 1000 degrés un maximum de décomposition.

La température à laquelle l'acide sélénhydrique présente sa stabilité la plus faible est voisine du point de fusion du sélénium, peut-être un peu supérieure, et, comme la quantité d'acide formé directement est maximum à une température qui n'est que de 520 degrés environ, M. A. Ditte a pu étudier les variations que sa décomposition subit au delà de cette limite, et constater qu'aux températures supérieures ce gaz se dissocie peu à peu et d'une manière continue quand on l'échauffe davantage; il se comporte alors comme le font les composés ordinaires, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau, par exemple.

Il est aisé, une fois ces résultats acquis, de se rendre compte de la formation de l'anneau cristallisé. Considérons en effet un tube renfermant du sélénium et de l'hydrogène, et partiellement plongé dans une enceinte à température fixe; il se produira, dans la partie chaude, une certaine quantité de gaz sélénhydrique qui viendra se décomposer partiellement dans les régions plus froides, celles surtout où la dissociation est rapide, en y déposant du sélénium; la grande mobilité de l'hydrogène et les différences de température que présentent les diverses parties du tube déterminent à son intérieur un mouvement continuel des gaz, aussi l'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique revient sans cesse dans la partie chaude se combiner à du sélénium qu'il abandonne en se refroidissant à son tour, de sorte qu'il existe une portion du tube dans laquelle du sélénium se dépose constamment. Ce corps prend l'état liquide tant que la température est supérieure à son point de fusion, l'état solide quand elle devient inférieure, et dans ce cas, il se dépose en cristaux, qui, dans un tube partiellement chauffé, constituent l'anneau observé. C'est donc un phénomène de volatilisation apparente, qu'il faut attribuer au maximum et au minimum que la tension de dissociation de l'acide sélénhydrique présente, dans les limites de température que nous avons indiquées.

Préparation. — 1. On prépare l'acide sélénhydrique en versant de l'acide chlorhydrique concentré sur du séléniure de potassium obtenu en fondant ensemble du sélénium et du potassium. Le séléniure de fer, préparé d'une façon analogue, remplit le même but.

La masse de séléniure se gonfle et prend une couleur rouge en mettant du sélénium en liberté; l'acide sélénhydrique se dégage sous forme gazeuse. (Berzélius.)

2. On peut encore mettre à digérer dans l'eau bouillante du séléniure de phosphore $PhSe^5$ réduit en poudre; le phosphore se transforme, aux dépens de l'eau, en acide phosphorique, et le sélénium en acide sélénhydrique. (Berzélius.)

3. MM. Etard et Moissan préparent l'acide sélénhydrique en chauffant dans un petit ballon, muni d'un réfrigérant ascendant, du sélénium et du colophène. Pour débarrasser complètement ce gaz des vapeurs de carbure qu'il pourrait entraîner, on le fait barboter dans un flacon à acide sulfurique bouilli, et on lui fait traverser ensuite un tube de verre rempli d'amiante parfaitement desséchée.

La réaction se passe par substitution et le produit substitué se décomposant par la chaleur, il ne reste à la fin de l'expérience qu'un mélange de colophène et de charbon.

Le colophène s'obtient en maintenant pendant plusieurs heures à l'ébullition, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, un mélange d'essence de térébenthine et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. On distille ensuite, et on recueille le liquide passant au-dessus de 300°. (*Bull. Soc. Chim.*, t. XXXIV, page 69.)

4. On obtient de l'hydrogène sélénié (mélangé à de l'hydrogène libre) en faisant passer un courant d'hydrogène sur du sélénium chauffé au-dessus de son point de fusion. (Ditte.)

Propriétés. — L'acide sélénhydrique est très soluble dans l'eau; au contact de l'air, la dissolution dépose du sélénium; le gaz s'altère, mais très lentement, au contact du mercure; néanmoins on peut le recueillir sur ce liquide. Dilué dans l'air atmosphérique, il a sensiblement la même odeur que l'acide sulfhydrique; quand il est concentré, son odeur est toute différente; en outre il produit une sensation douloureuse de picotement et de constriction sur toutes les parties de la muqueuse nasale frappées par le gaz.

L'odorat disparaît ensuite complètement, au moins pendant cinq à six heures, mais il reste un coryza violent qui peut subsister pendant quatorze jours. D'après Berzélius, la cause de ces effets si désagréables réside dans le dépôt de sélénium sur la membrane muqueuse du nez, par suite de la réduction de l'acide sélénhydrique au contact de l'air. Le coryza ne cesse qu'après l'élimination du sélénium.

L'acide sélénhydrique est absorbé par les corps poreux humides; il s'y décompose par l'action de l'air en donnant un dépôt de sélénium fortement adhérent; c'est pour cette raison que tous les tubes de caoutchouc servant à conduire ce gaz deviennent entièrement rouges.

Tous les sels métalliques, même ceux de zinc et de fer, quand ils sont neutres, sont précipités par une dissolution de gaz sélénhydrique. Les précipités sont noirs ou d'un brun foncé en général; ceux de zinc, de manganèse ou de cérium sont de couleur chair.

SULFURES DE SÉLÉNIUM.

Berzélius a constaté que le soufre et le sélénium se combinent en toutes proportions; néanmoins il a décrit spécialement deux sulfures, l'un SeS^2, obtenu en fondant ensemble un équivalent de sélénium et deux équivalents de soufre; ou en précipitant l'acide sélénieux par l'acide sulfhydrique: l'autre SeS^3 obtenu par la fusion de ses éléments. Tous deux sont amorphes.

Ratke a essayé de faire cristalliser des sulfures de sélénium en dissolvant dans le sulfure de carbone les précipités que forment les acides sylfhydrique ou sélénhydrique dans l'acide sélénieux. En fractionnant les produits de la cristallisation, il a obtenu des cristaux de composition variable, qu'il regarde comme des mélanges isomorphes de SeS^2 et Se^2S.

Mais on ne connaît aujourd'hui avec certitude qu'un seul sulfure de sélénium,

c'est celui qui a été préparé par M. Ditte (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 625 et 660), et qui a pour formule SeS.

Lorsqu'on fait arriver un courant d'acide sulfhydrique, refroidi par son passage dans de l'eau glacée, dans une dissolution étendue d'acide sélénieux, maintenue entre 0 et 5°, on obtient un précipité jaune-citron, qui se rassemble facilement au fond du vase. Si, après l'avoir lavé et séché dans le vide, on y ajoute une quantité de sulfure de carbone suffisante pour le mouiller seulement, ce précipité est au bout de quelques jours entièrement cristallisé ; en même temps le sulfure de carbone s'est chargé de soufre. On lave les cristaux successivement avec du sulfure de carbone, de la benzine et de l'alcool. Ils se présentent alors sous forme de petites paillettes jaune orangé, brillantes et transparentes. Leur composition répond à la formule SeS. La réaction qui leur a donné naissance peut donc s'exprimer par l'équation

$$SeO^2 + 2HS = SeS + S + 2HO.$$

Leur densité est, à zéro, 3,056 ; à 52°, 3,035.

Le sulfure de sélénium est décomposable par la chaleur ; il est soluble dans le sulfure de carbone ; mais une fois dissous, on ne peut plus l'en retirer par cristallisation ; en fractionnant les dépôts qui se produisent par une lente évaporation du dissolvant, on obtient d'abord du soufre à peu près pur, puis des cristaux qui s'enrichissent de plus en plus en sélénium. La composition de ces cristaux dépend donc du moment où on les a recueillis.

Le sulfure de sélénium obtenu en remplaçant la dissolution d'acide sélénieux par une dissolution de sélénite de potasse, en observant toujours les mêmes précautions, cristallise plus rapidement dans le sulfure de carbone que le précipité étudié ci-dessus. La couleur des cristaux ainsi obtenus est rouge brun, mais leur composition répond toujours à la formule SeS.

En étudiant l'oxydation du sulfure de sélénium par l'acide hypochloreux, M. Ditte a constaté que ce composé dégage $10^{cal},5$ de plus qu'un mélange de soufre et de sélénium métallique, et $5^{cal},5$ de plus qu'un mélange de soufre et de sélénium vitreux. Le sulfure de sélénium est donc un composé endothermique.

CHLORURES DE SÉLÉNIUM.

Dans un courant de chlore, le sélénium s'échauffe, puis fond en formant un liquide brun. Avec un excès de chlore, ce liquide se transforme en une masse solide blanche qui est du bichlorure, Se^2Cl^4 ; ce dernier composé, chauffé avec du sélénium, donne naissance à un liquide jaune foncé qui est le protochlorure, Se^4Cl^2 (Berzélius.)

Protochlorures Se^4Cl^2. — Indépendamment du mode de formation indiqué ci-dessus, ce composé prend encore naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur le sélénium, le séléniure d'antimoine ou le séléniure de phosphore ; par la réaction du protochlorure de phosphore sur le chlorure Se^2Cl^4. (Baudrimont, *Annales de Chimie et de Physique* (4), t. II, p. 9 et 37.)

Le protochlorure de sélénium est un liquide jaune foncé, translucide, plus lourd que l'eau, pouvant être aisément distillé. Le spectre d'absorption que fournit sa vapeur consiste en un système de raies qui commencent à la limite du vert et du bleu pour s'étendre jusqu'à l'extrémité du violet (Gernez).

Au contact de l'eau, il se décompose lentement, suivant l'équation

$$Se^4Cl^2 + 2HO = SeO^2 + 3Se + 2HCl.$$

Sous l'action de la chaleur, il dissout en grande quantité toutes les variétés de sélénium ; ces dissolutions déposent par le refroidissement du sélénium sous forme d'une masse noire insoluble dans le sulfure de carbone (Rathke).

Bichlorure, Se^2Cl^4. — Ce composé est, comme nous l'avons vu, le résultat de l'action du chlore en excès sur le sélénium. Il prend encore naissance lorsqu'on chauffe le mélange d'un séléniate avec du sel marin et de l'acide sulfurique, ou lorsqu'on évapore une dissolution d'acide sélénieux additionnée d'acide chlorhydrique; ou enfin lorsqu'on traite l'acide sélénieux par le perchlorure de phosphore ; dans ce dernier cas, on obtient comme intermédiaire, les oxychlorures de sélénium et de phosphore.

Le bichlorure de sélénium est une masse solide, blanche, qui, sous l'action de la chaleur, se contracte sans fondre, puis se convertit en un gaz jaune, rappelant les vapeurs d'acide sélénieux, et qui se condense sur les parties froides sous forme de petits cristaux. Il se dissout dans l'eau avec une légère effervescence et dégagement de chaleur ; il est en même temps décomposé en acide sélénieux et en acide chlorhydrique,

$$Se^2Cl^4 + 4HO = 2SeO^2 + 4HCl.$$

Par l'action de l'air humide ou d'une petite quantité d'eau, ou encore de l'acide sélénieux on obtient le composé $Se^2O^2Cl^2$. Le phosphore réduit le bichlorure de sélénium, et lorsqu'il est en excès, il produit du protochlorure de phosphore et du sélénium ; s'il n'est pas en excès, il peut, comme le perchlorure de phosphore, donner naissance au chlorure double, $2PhCl^4, Se^2Cl^4$ (Baudrimont).

Le bichlorure de sélénium ne se dissout pas dans le sulfure de carbone, mais il se dissout à chaud dans l'oxychlorure de phosphore, et s'en sépare sous forme de cristaux cubiques d'un grand éclat.

Chlorophosphate chlorosélénique, $PhCl^5, Se^2Cl^4$. — Ce composé se forme quand on chauffe ensemble 2 équivalents de perchlorure de phosphore et un équivalent de bichlorure de sélénium ; il devient rouge cramoisi à chaud, se sublime à 220° ; sa vapeur se condense sur les parties froides de l'appareil en formant une masse jaune orangé. En maintenant le mélange vers 170°, on fait distiller l'excès de perchlorure de phosphore; quant à l'excès de chlorure de sélénium, on le retrouve après avoir volatilisé à 220° tout le chlorophosphate formé.

Le chlorophosphate chlorosélénique prend encore naissance :

1° Par l'action du protochlorure de phosphore sur le bichlorure de sélénium en excès :

$$3PhCl^3 + 7Se^2Cl^4 = 3(PhCl^5, Se^2Cl^4) + Se^4Cl^2;$$

2° Par l'action du phosphore sur le bichlorure de sélénium, en évitant de faire réagir le phosphore en excès, ce qui aurait pour effet de réduire à l'état de sélénium tout le perchlorure formé.

Le composé ainsi obtenu est amorphe et fusible sous pression ; il fume à l'air humide; l'eau le décompose avec bruissement, sans qu'il se dépose de sélénium. (Baudrimont, *Ann. de Chimie et de Physique*, (4), t. II, p. 36.)

OXYCHLORURES DE SÉLÉNIUM

Oxychlorure, $Se^2O^2Cl^2$. — R. Weber a obtenu ce composé par l'action de l'air humide ou de l'acide sélénieux sur le bichlorure de sélénium; l'action de l'oxychlorure de phosphore sur l'acide sélénieux conduit au même résultat.

Pour le préparer commodément, on dispose dans un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités, d'abord du bichlorure de sélénium, puis au-dessus une quantité équivalente d'acide sélénieux sublimé; après avoir courbé ce tube en forme de V, on le ferme à la lampe. On fait ensuite distiller le chlorure de sélénium à travers l'acide sélénieux légèrement chauffé ; on recueille ainsi de l'oxychlorure dans la deuxième branche du tube (Weber; *Ann de Pogg.*, t. CXVIII, p. 615.)

Le composé ainsi obtenu est un liquide jaunâtre, fumant au contact de l'air humide ; l'eau en excès le décompose en acide sélénieux et acide chlorhydrique, il se prend en cristaux au-dessous de 0°, mais il ne devient liquide que vers 10°.

Son poids spécifique est 2,44 à 15°; il bout à 220°. Le protochlorure de phosphore le décompose avec violence, en donnant naissance aux deux chlorures de sélénium et à de l'oxychlorure de phosphore,

$$3\,Se^2O^2Cl^2 + 3\,PhCl^3 = 3\,PhO^2Cl^3 + S^4Cl^2 + Se^2Cl^4.$$

L'oxychlorure de phosphore et le chlorure de thionyle S^2O^2Cl le transforment en bichlorure de sélénium ; le premier devient de l'anhydride phosphorique, et le second de l'acide sulfureux.

L'oxychlorure de sélénium forme avec les chlorures d'étain, de titane et d'antimoine, des combinaisons cristallisées, ayant respectivement pour formules : $2\,Se^2O^2Cl^2 + SnCl^2$, $2\,Se^2O^2Cl^2 + TiCl^2$, $Se^2O^2Cl^2 + SbCl^5$.

OXYTÉTRACHLORURE DE SOUFRE ET DE SÉLÉNIUM

$$S^2Se^2O^6Cl^4$$

Cette combinaison a été étudiée par H. Rose; mais c'est Clausnizer qui, le premier, l'a isolée à l'état de pureté et a fait connaître sa composition. Il l'a préparée par l'action du tétrachlorure de sélénium sur les dérivés de l'acide sulfurique, et en particulier sur l'acide chlorhydrosulfurique :

$$Se^2Cl^4 + S^2O^5,Cl = S^2Se^2O^6Cl^4 + HCl$$

On fait dissoudre à chaud un mélange composé d'une molécule de tétrachlorure de soufre et de deux molécules d'acide chlorhydrosulfurique; il se dégage de l'acide chlorhydrique accompagné d'un peu de chlore et d'acide sulfureux. La dissolution, colorée en jaune brun à chaud, laisse déposer par refroidissement des petites aiguilles blanches et très fines. Pour dépouiller ces cristaux de la liqueur adhérente, on les étend sur une plaque de porcelaine poreuse, qu'on dispose sous une cloche au-dessus de l'acide sulfurique concentré.

Par sa composition, par son procédé de préparation, comme par son aspect, ce composé présente les plus grandes analogies avec la combinaison sulfurée correspondante. Comme celle-ci, l'oxytétrachlorure de soufre et de sélénium se décompose rapidement au contact de l'air humide; il s'en distingue cependant, en ce qu'il ne se décompose pas spontanément à l'abri de l'air, au bout d'un temps plus ou moins long, et qu'il est également indécomposable sous l'action de la chaleur.

Il fond à 165° et bout à 183°.

Sa densité de vapeur déterminée par la méthode de M. Dumas est 3,362. L'eau le décompose en mettant en liberté les acides chlorhydrique, sélénieux et sulfurique :

$$S^2Se^2O^6Cl^4 + 6HO = Se^2O^4 + S^2O^6,H^2O^2 + 4HCl.$$

L'oxytétrachlorure de soufre et de sélénium prend encore naissance dans plusieurs autres réactions, notamment dans celles de l'acide sulfurique ordinaire, de l'acide pyrosulfurique et du chlorure de pyrosulfuryle sur le tétrachlorure de sélénium :

$$2(S^2O^6,H^2O^2) + 3Se^2Cl^4 = 2S^2Se^2O^6Cl^4 + Se^2O^4 + 4HCl$$
$$2(S^2O^6,HO) + Se^2Cl^4 = S^2Se^2O^6Cl^4 + S^2O^6,H^2O^2$$
$$2S^2O^5Cl^2 + Se^2Cl^4 = S^2Se^2O^6Cl^4 + S^2O^4 + Cl^2$$

Il prend encore naissance, lorsqu'on chauffe un mélange de chlorure de sulfuryle et de chlorure de sélényle à 170°-180°, pendant une heure :

$$S^2O^4Cl^2 + Se^2O^2Cl^2 = S^2Se^2O^6Cl^4.$$

On arrive au même résultat avec l'acide chlorhydrosulfurique et le chlorure de sélényle. Ces deux composés réagissent à froid en donnant du tétrachlorure de sélénium et de l'acide pyrosulfurique :

$$2(S^2O^5Cl,HO) + Se^2O^2Cl^2 = Se^2Cl^4 + 2(S^2O^6,HO).$$

Si l'on chauffe ensuite le mélange jusqu'à la redissolution du chlorure de sélénium, la liqueur dépose par refroidissement de l'oxytétrachlorure de soufre et de sélénium à l'état cristallisé :

$$Se^2Cl^4 + 2(S^2O^6,HO) = S^2Se^2O^6Cl^4 + S^2O^6,H^2O^2.$$

On peut aussi dans cette même réaction substituer l'acide sélénieux au chlorure de sélénium.

BROMURES DE SÉLÉNIUM.

Protobromure, Se^4Br^2. — La combinaison du sélénium et du brome prend naissance spontanément, et est accompagnée d'un grand dégagement de chaleur. Si l'on fait agir poids égaux des deux corps, on obtient le protobromure.

On peut faire couler goutte à goutte le brome sur du sélénium grossièrement concassé, et abandonner le mélange à lui-même jusqu'à ce que la combinaison soit complète. On peut aussi déterminer la combinaison des deux corps en présence du sulfure de carbone ; le bromure de sélénium se dissout peu à peu ; on le met en liberté en évaporant le dissolvant.

Le composé ainsi obtenu est un liquide rouge très foncé ; son poids spécifique est 3,604 à 15°. Il a une odeur désagréable qui rappelle celle du chlorure de soufre ; il colore fortement la peau en rouge.

Pour l'action de la chaleur, il dégage d'abord du brome, puis du bibromure de sélénium ; à 225°, il distille sans décomposition.

Le protobromure de sélénium est soluble dans le sulfure de carbone ; il donne ainsi naissance à un liquide rouge brun ; il se dissout aussi sans décomposition dans le chloroforme et le bromure d'éthyle.

Il dissout environ 22 pour 100 de son poids de sélénium ; ce corps est remis en liberté lorsqu'on ajoute du sulfure de carbonne à la dissolution.

L'eau le décompose en donnant de l'acide sélénieux, de l'acide bromhydrique et du sélénium :

$$Se^4Br^2 + 2HO = SeO^2 + 2HBr + 3Se.$$

L'alcool aqueux se comporte de la même manière que l'eau pure ; mais l'alcool absolu donne du bibromure et du sélénium :

$$Se^4Br^2 = Se^2Br^4 + 6Se.$$

Cette décomposition est très rapide si le bromure est dissous dans le sulfure de carbone ; le bibromure reste en dissolution, et le sélénium se précipite sous forme de flacons rouges qui se transforment peu à peu en un précipité cristallin. (Schneider, *Ann. de Pogg.*, t. CXXVIII, p. 327.)

Bibromure, Se^2Br^4. — Ce composé prend naissance :

1° Quand on ajoute du brome au protobromure de sélénium liquide ; le brome disparaît en produisant un sifflement, et le liquide se transforme peu à peu en une poudre couleur de rouille qui est le bibromure ;

2° Quand on ajoute du brome à une dissolution de protobromure de sélénium dissous dans le sulfure de carbone, le chloroforme ou le bromure d'éthyle ; le bibromure se dépose sous forme d'une poudre jaune cristalline, qui devient rouge orangé quand on l'a dépouillée de tout le sulfure de carbone adhérent, au moyen du carbonate de soude ;

3° Quand on décompose le protobromure de sélénium par l'alcool absolu.

Le bibromure de sélénium se sublime à la température ordinaire ; porté à 75

ou 80°, il laisse d'abord échapper de la vapeur de brome, puis la masse se sublime, et laisse du protobromure de sélénium; les vapeurs en se condensant donnent, ou des feuilles noires brillantes constituées par du bibromure chargé de protobromure, ou bien des cristaux rouge orange, de perbromure pur, ou enfin de petits cristaux délicats, de composition très variable, ressemblant à des plumes.

L'odeur du bibromure de sélénium est repoussante, et rappelle celle du chlorure de soufre. Il se décompose par l'humidité de l'air en brome et protobromure de sélénium. Il se dissout dans une petite quantité d'eau, et forme un liquide jaunâtre; au contact de l'eau en excès, il est intégralement décomposé en acide sélénieux et acide bromhydrique :

$$Se^2Br^4 + 4HO = 2SeO^2 + 4HBr.$$

Les principaux dissolvants de ce composé sont : l'acide chlorhydrique, l'alcool, le sulfure de carbone, le chloroforme et le bromure d'éthyle. (Sérullas, *Ann. de Chimie et de Phys.* (2), t. XXXV, p. 349, Schneider, *Ann. de Pogg.*, t. CXXIX, p. 450.)

IODURES DE SÉLÉNIUM.

Protoiodure, Se^4I^2. — Pour former ce composé, il suffit de chauffer légèrement, ou tout simplement de broyer à équivalents égaux l'iode et le sélénium.

On obtient le même résultat en chauffant un vase clos, à 100°, le bromure de sélénium et l'iodure d'éthyle :

$$Se^4Br^2 + 2C^4H^5I = 2C^4H^5Br + Se^4I^2.$$

Le composé ainsi formé est en grains cristallins, d'aspect métallique, fusible à 70°. Il est fort peu stable, car il abandonne de l'iode dès la température ordinaire. Maintenu longtemps à 100°, ou à la température ordinaire en contact avec les dissolvants de l'iode, il est intégralement décomposé en iode et sélénium. Il se transforme en acide iodhydrique, acide sélénieux et sélénium, en se dissolvant dans l'eau :

$$Se^4I^2 + 2HO = SeO^2 + 2HI + 3Se.$$

Biiodure, Se^2I^4. Lorsqu'on précipite une solution concentrée d'acide sélénieux par l'acide iodhydrique, on obtient une masse noire qui, après avoir été agitée avec un peu d'eau, se présente sous forme de grains d'un bleu sombre. C'est le biiodure de sélénium :

$$2SeO^2 + 4HI = Se^2I^4 + 4HO.$$

Ce composé prend encore naissance quand on mélange l'iodure d'éthyle et le bibromure de sélénium :

$$Se^2Br^4 + 4C^4H^5I = 4C^4H^5Br + Se^2I^4.$$

La liqueur exhale une odeur qui rappelle celle du cacodyle et qui est sans doute due au séléniure d'éthyle.

Le biiodure de sélénium fond à 80° environ, et donne naissance à un liquide brun noirâtre presque opaque. Sous l'action de la chaleur et des dissolvants, il se comporte comme le protoiodure. (Schneider, *Ann. de Pogg.*, tome CXXIX, p. 627.)

FLUORURE DE SÉLÉNIUM.

Si l'on fait passer de la vapeur de sélénium sur du fluorure de plomb fondu contenu dans un creuset de platine, on condense dans un récipient du fluorure de sélénium cristallisé. Les cristaux ainsi obtenus se subliment sans décomposition, et se dissolvent sans altération dans une dissolution concentrée d'acide fluorhydrique; mais au contact de l'eau ils se décomposent en acides sélénieux et fluorhydrique (Knox).

SÉLÉNIURE D'AZOTE.

$$Se^2 Az = 93,46$$

Préparation. — Wöhler a découvert le séléniure d'azote en 1859 (*Ann. der chem. u. Pharm*, t. CIX, p. 375, 1859). Ce corps se forme lorsqu'on sature de gaz ammoniac le bichlorure de sélénium refroidi.

M. Verneuil, dans un travail récent, qui présentait de grandes difficultés, a fait connaître le mode de préparation et la composition du séléniure d'azote.

Ce corps se produit facilement, d'après M. Verneuil, en opérant la réaction dans un excès de sulfure de carbone (Verneuil, *Bull. soc. chim.*, t. XXXVIII, 548-1882).

On broie 10 gr. de bichlorure de sélénium avec quelques gouttes de sulfure de carbone; la pâte obtenue est mise en suspension dans un litre environ du même dissolvant; on fait passer ensuite un courant de gaz ammoniac sec. La liqueur présente bientôt une couleur rouge foncé, puis elle dépose des flocons bruns qui prennent bientôt une belle teinte orangé clair. Le liquide qui sent alors fortement l'ammoniaque dégage de l'azote vers la fin de la réaction. On lave le précipité au sulfure de carbone pour enlever un produit sulfuré jaune qui s'est formé dans la réaction; le filtre est pressé dans un linge pour enlever l'excès de sulfure de carbone; le produit rapidement séché à l'air donne une poudre jaune qui est un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de séléniure d'azote; on la lave à l'eau et le produit séché à l'air libre est purifié par le sulfure de carbone bouillant pour le débarrasser d'un peu de soufre libre qu'il retient quelquefois. Le séléniure d'azote se forme d'après l'équation :

$$3\ Se^2 Cl^4 + 16\ Az H^3 = 3\ Se^2 Az + 12\ AzH^4 Cl + Az$$

Son analyse répond à la formule $Se^2 Az$. Quand le séléniure d'azote est purifié et bien sec il ne contient que 0,16 °/₀ d'hydrogène; cet élément ne figure donc pas dans sa constitution.

Propriétés. — Le séléniure d'azote est une poudre orangé clair. Il est amorphe, insoluble dans l'eau et l'alcool absolu, à peine soluble dans le sulfure de carbone, la benzine, l'acide acétique cristallisable même bouillants.

Il est très peu hygrométrique. Il adhère fortement aux corps mauvais conducteurs avec lesquels on le touche. Lorqu'il est sec un choc très léger suffit pour le faire détoner violemment. Il est d'un maniement dangereux. Chauffé il détone à 230°.

La potasse étendue le décompose complètement à l'ébullition : il se dépose du sélénium, la liqueur contient du sélénite et du séléniure de potassium. Tout l'azote se dégage à l'état d'ammoniaque. L'eau est sans action sur le séléniure d'azote à froid ; à l'ébullition elle le décompose lentement.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose avec explosion (Verneuil, *loc cit.*).

Le séléniure d'azote est formé avec absorbtion de chaleur. Sa chaleur de formation, déterminée par MM. Berthelot et Vieille, est — 42,5 calories.

BIBLIOGRAPHIE DU SÉLÉNIUM ET DE SES COMPOSÉS

Berzélius. — Recherches sur la forme sous laquelle on trouve le sélénium dans le règne minéral. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. IX, p. 239 et 356.

— Voir aussi : Traité de Chimie (édit. française), t. II.

Berthelot et Vieille. — Sur le Séléniure d'azote. Comptes rendus t. XCVI, p. 213.

Baudrimont. — Recherches sur les chlorures et les bromures de phosphore. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. II, p. 5 et suivantes.

Corenwinder. — Sur la production directe des hydracides à l'aide des corps poreux. Même recueil (3), t. XXXIV, p. 77.

Debray. — Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage. Comptes rendus, t. LXXXII, p. 1156.

Domeyko. — Sur les séléniures provenant des mines de Cacheuta. Bull. Soc. Chim., t. VII, p. 408, et aussi Ann. des Mines (6), t. V, p. 458.

Dumas. — Équivalent du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. IV, p. 186.

Ditte. — Action des hydracides sur l'acide sélénieux. Comptes rendus, t. LXXXIII, p. 56 et 223.

— Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs composés hydrogénés. Ann. de l'École normale supérieure (2), t. I, p. 293.

— Sur la préparation et les propriétés d'un sulfure de sélénium. Comptes rendus, t. LXXIII, p. 625 et 660.

Étard et Moissan. — Préparation des acides sélénhydrique et bromhydrique. Bull. Soc. Chim., t. XXXIV, p. 69.

Gernez. — Sur le spectre d'absorption des vapeurs de sélénium. Comptes rendus, t. LXXIV, p. 1190.

Graham-Bell et Tainter. — Sur la conductibilité électrique du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (5), t. XXI, p. 399.

Hauer. — Sur la préparation de l'acide sélénique. Jahresbericht, 1860, p. 85.

Kienlen. — Sur le sélénium contenu dans l'acide sulfurique et dans l'acide chlorhydrique du commerce. Bull. Soc. Chim., t. XXXVII, p. 441.

Mitscherlich. — Sur un nouveau degré d'oxydation du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XXXVI, p. 100.

— Sur les formes cristallines et les états isomériques du sélénium. Même recueil (3), t. XLVI p. 301.

Nördenskiold. — Sur les minéraux sélénifères et thallifères de Schrickerum. Bull. Soc. Chim., t. VII, p. 409.

Rose (H.). — Ueber ein neues Selenerz vom Harz. Pogg. Ann., t. XIV, p. 471.

Regnault. — Mémoire sur les modifications isomériques du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys., t. XLVI, p. 281.

Salet. — Spectres primaire et secondaire du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVIII, p. 48.

Schneider. — Ueber das Selenbromür. Pogg. Ann., t. CXXVIII, p. 337.

— Ueber das Selenbromid, t. CXXIX, p. 450.

— Ueber die Verbindungen des Selens mit dem Jod., t. CXXIX, p. 627.

Sérullas. — Sur le bromure de sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XXXV, p. 349.

Thomsen. — Préparation des acides sélénieux et sélénique. Bull. Soc. Chim., t. XIII, p. 311.

Sainte-Claire Deville et Troost. — Densité de vapeur du sélénium. Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. LVIII, p. 290 et 297.

Troost. — Sur le point d'ébullition du sélénium. Comptes rendus, t. XCIV, p. 1508.

Weber. — Ueber Selenacichlorür und Selensaurealaun. Pogg. Ann., t. CVIII, p. 615.

Woeler (Ann. der chem. u. Pharm., t. CIX, p. 375).

Verneuil (Bull. soc. chim. t. XXXVIII, p. 548).

TELLURE

Par M. MARGOTTET

$Te = 64$

HISTORIQUE.

En 1782, Müller de Reichenstein, examinant les minerais d'or de Transylvanie, crut y reconnaître la présence d'un métal nouveau, présentant toutefois une grande ressemblance avec l'antimoine. Il en envoya un petit échantillon à Bergmann pour décider la question. Bergmann conclut à l'existence d'un nouveau métal; mais, n'en ayant reçu qu'une très petite quantité, il ne put en déterminer les propriétés.

Seize ans après, Klaproth, reprenant l'étude des minerais d'or de Transylvanie, reconnut la nature spéciale du corps signalé par Müller et en fit connaître les propriétés.

ÉTAT NATUREL.

Le tellure se rencontre à l'état natif, mais c'est une espèce minérale très rare; elle n'est jamais absolument pure, et provient sans doute, comme l'or natif qui l'accompagne presque toujours, de la décomposition de tellurures peu stables.

Les métaux avec lesquels le tellure est associé dans la nature, sont principalement l'or, l'argent, le plomb et le bismuth.

On ne connaît pas de tellurure d'or pur à l'état naturel; c'est un composé que l'on peut réaliser synthétiquement, mais qui est facilement décomposable en ses éléments, soit sous l'action de la chaleur, soit sous l'influence réductrice de l'hydrogène.

Dans ce dernier cas, l'or mis en liberté prend toujours l'état *filiforme* (Margottet). Ce résultat permet de comprendre pourquoi on trouve le tellure natif, contenant presque toujours une faible proportion d'or, dans le voisinage de l'or filiforme.

Mais on connaît des tellurures d'or associés aux tellurures d'argent ou de plomb, ainsi qu'aux sulfures de plomb et d'antimoine.

Nous allons les passer rapidement en revue.

1. *Sylvanite.* — Cette espèce, assez abondante, se rencontre le plus souvent en feuilles très minces, à la surface d'une gangue de quartz; quelquefois cependant, elle se présente sous forme de cristaux prismatiques aciculaires, très courts, se groupant dans un plan parallèlement entre eux, ou se croisant sous des angles

de 60° ou 120°. On a quelquefois vu dans ces groupements une imitation de l'écriture turque, d'où le nom de *graphique* donné à cette espèce.

D'après les analyses données par Klaproth et Petz, les formules des différentes variétés de sylvanite seraient comprises entre :

$$Ag^2Te + Au^2Te^5 \text{ et } Ag^2Te + Au^2Te^6.$$

Dans la variété appelée *Mullérine* (tellure blanc), l'argent et le tellure sont remplacés par des quantités respectivement équivalentes de plomb et d'antimoine.

On peut rapprocher de ces deux espèces la *Calavérite*, dont la formule serait, d'après Genth, Au^2Te^4, mais qui contient encore de 3 à 4 pour 100 d'argent. (*Bull. Soc. chim.*, t. X, p. 585.)

2. *Petzite.* — Ce minéral est une combinaison en proportions variables des deux tellurures Ag^2Te et $AuTe^2$. On a trouvé, en effet, par l'analyse les formules

$$Au^2Te + 4\tfrac{1}{2}\,Ag^2Te \quad \text{Petz ;}$$
$$Au^2Te + 3\ Ag^2Te \quad \text{Genth.}$$

M. Margottet a montré en outre que ces deux tellurures peuvent cristalliser en toutes proportions, sous forme de dodécaèdres rhomboïdaux, lorsqu'on fait passer un courant de vapeur de tellure sur des alliages d'argent et d'or, en proportions variables, soumis à l'action de la chaleur.

Les deux formules ci-dessus sont donc des termes de la formule générale

$$n\,Au^2Te + n'Ag^2Te.$$

3. *Nagyagite.* — Cette espèce est la mieux cristallisée de tous les tellurures aurifères ; elle appartient au système du prisme droit à base carrée ; on la rencontre sous forme de tables octogonales, présentant des biseaux sur leurs bords. Mais le plus souvent la nagyagite se rencontre en petites masses formées de lames éclatantes, planes ou courbes, entassées confusément les unes sur les autres ; aussi l'a-t-on appelé *Tellure feuilleté*. Sa composition est exprimée par la formule

$$9PbS, SbS^3 + 9PbS, Au^2Te^3.$$

4. *Hessite.* — Ce composé n'est autre que le tellurure d'argent Ag^2Te ; il a été rencontré, à l'état de liberté, cristallisé dans le système cubique.

5. *Altaïte.* — Ce tellurure de plomb PbTe accompagne fréquemment le tellurure d'argent.

6. *Tétradymite ou bornine.* — Tellurure de bismuth ayant pour formule Bi^2Te^3, cristallisé sous forme de tables hexagonales. Le tellure y est parfois remplacé par du soufre ou du sélénium.

La *Joséite* est un autre tellurure de bismuth, également cristallisé dans le système hexagonal ; il a pour formule Bi^3Te^4. (Damour.)

On a aussi rencontré dans la nature, mais en très petites quantités, le tellurure de mercure HgTe (*Coloradoïte*), le tellurure de nickel Ni^2Te^3 (*Mellonite*).

Gisements. — Les minéraux tellurifères sont localisés en un petit nombre d'endroits à la surface du globe. Les plus anciennement connus sont ceux qu'on extrait encore des filons de la Transylvanie, à Nagyag, Offenbanya et Zalathna. Ce sont : le tellure natif, la sylvanite avec la variété mullérine, la petzite, la hessite et la nagyagite. Ils ont d'abord été analysés par Klaproth (*Ann. de chimie*, p. 273 et 327, année 1798); l'espèce dans laquelle Müller avait découvert le tellure et qui était désignée sous le nom d'*aurum paradoxum, vel aurum problematicum*, est une variété de tellure natif; en l'analysant, Klaproth a trouvé :

Te.	925,5
Fe.	72,0
Au	2,5
	1000,0

Ces minéraux ont été de nouveau étudiés par Petz (*Pogg. Ann.*, t. LVII, p. 467). Leurs formes cristallines ont été l'objet d'un grand nombre de travaux. Schrauf les a résumés et complétés. (*Ueber die Tellurerze Siebenbürgens*.)

Ils sont accompagnés d'or et d'argent natifs, des sulfures d'argent, des pyrites aurifères, et de la galène argentifère. (Audibert, *Ann. des Mines*, 4, t. VII, p. 85.)

Après la Transylvanie, le comté de Boulder, dans le Colorado, est la localité où les minerais tellurifères sont le plus abondants. Ils ont été découverts en 1873, et depuis ils sont activement exploités pour l'extraction des métaux précieux. Les espèces sont les mêmes que celles qu'on trouve en Transylvanie ; on a signalé en outre la *Calavérite*, la *Coloradoïte* et des produits d'altération tels que l'acide tellureux, le tellurite de mercure (*Magnolite*) et le tellurite de fer. La sylvanite est de beaucoup la plus fréquente, la hessite et la petzite viennent ensuite; l'or natif, surtout sous la variété filiforme, les accompagne fréquemment. (Rolland, *Ann. des Mines*, janvier 1878.)

EXTRACTION DU TELLURE.

La méthode à employer pour l'extraction du tellure varie suivant la composition chimique du minéral dont on fait usage.

I. Supposons d'abord que ce minéral soit le tellure feuilleté de Nagyag (*Nagyagite*); c'est une combinaison chimique de tellurure d'or et de sulfures de plomb et d'antimoine; on peut en retirer le tellure par le procédé suivant, dû à Berthier ;

Le minéral finement pulvérisé est traité par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, tant qu'il se dégage de l'acide sulfhydrique ; les sulfures de plomb et d'antimoine sont dissous, et le tellurure d'or reste inattaqué.

On traite ensuite ce tellurure par l'acide nitrique, qui dissout le tellure et laisse l'or ; après avoir évaporé à siccité la dissolution de tellure et chassé tout l'acide nitrique, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique, et on précipite le tellure par l'acide sulfureux.

II. Si le minéral est argentifère (*Petzite*), Berthier recommande la méthode suivante :

Après avoir finement pulvérisé le minéral, on le fera fondre dans un creuset de Hesse avec 8 parties de salpêtre et 20 parties de carbonate de soude anhydre ; la

masse en fusion sera versée dans un vase en fer, et pulvérisée après complet refroidissement.

Le produit ainsi obtenu sera encore traité deux fois de suite de la même façon, avec 8 parties de nitre ; en dernier lieu on le laissera refroidir dans le creuset.

Par suite de ce traitement, l'or, l'argent, le plomb et l'antimoine sont réunis dans un culot au fond du creuset.

Le tellure se trouve à l'état de tellurate de potasse mêlé de sulfate, de carbonate de potasse et d'antimoniate de plomb ; en dissolvant cette masse saline dans l'eau, ce dernier composé reste insoluble ; pour avoir le tellure, il suffit de sursaturer la dissolution par l'acide chlorhydrique et d'y ajouter du fer pur.

III. Mais aujourd'hui, on emploie surtout, pour le traitement des tellurures auro-argentifères, le procédé indiqué par Schrœtter (*Bull. Soc. chim.*, t. XVIII, p. 311 et t. XX, p. 502).

Il convient de pulvériser d'abord le minerai et de le traiter à plusieurs reprises par l'acide chlorhydrique bouillant, pour le débarrasser des carbonates et des sulfures ; ensuite, de faire bouillir le résidu avec de l'eau régale, évaporer la dissolution à siccité, reprendre par l'eau et filtrer. L'or sera ensuite précipité par le sulfate ferreux ou l'acide oxalique ; on précipitera le tellure dans la liqueur filtrée additionnée d'acide chlorhydrique au moyen d'une lame de zinc.

Après avoir porté au rouge sombre la masse noirâtre ainsi obtenue pour volatiliser le chlorure de zinc, l'avoir lavée à l'eau et à l'acide sulfurique pour dissoudre un peu d'argent, on peut, pour avoir du tellure presque pur, la redissoudre dans l'acide nitrique, évaporer à siccité, reprendre le résidu par l'eau et l'acide chlorhydrique et précipiter dans cette dissolution le tellure par l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin.

IV. Le tellurure de bismuth naturel fournit assez facilement du tellure pur.

On mélange le minéral pulvérisé et débarrassé de sa gangue, avec son poids de carbonate de soude, et en y incorporant de l'huile, on fait avec le tout une pâte épaisse.

On chauffe ensuite cette pâte dans un creuset couvert, d'abord doucement, tant que les gaz produits par la décomposition de l'huile brûlent entre le creuset et le couvercle, puis plus fortement de manière à atteindre le rouge blanc ; on laisse ensuite refroidir le creuset en évitant l'accès de l'air dans son intérieur.

Le produit ainsi obtenu est lavé sur un filtre avec de l'eau privée d'air par l'ébullition ; il s'en écoule une liqueur fortement colorée en rouge par du tellurure de potassium ; le bismuth et le charbon restent sur le filtre. Exposée à l'air, la liqueur rouge laisse spontanément déposer en quelques heures tout le tellure qu'elle contient ; on active le dépôt du tellure en faisant passer un courant d'air dans la liqueur.

V. Quoique le tellurure d'argent pur soit assez peu abondant dans la nature, on peut avoir intérêt à en retirer le tellure.

On se sert pour cela d'un tube à deux boules ; le minéral grossièrement pulvérisé est placé dans l'une d'elles ; on le chauffe doucement tout en faisant passer dans le

15

tube un courant de chlore ; on recueille ainsi le chlorure de tellure dans la deuxième boule ; l'opération est terminée quand le chlorure d'argent est amené entièrement à l'état liquide.

Les deux boules étant séparées, on dissout le chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique étendu, et dans cette dissolution on précipite le tellure au moyen de l'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin.

Remarques importantes. — I. Dans les cas où l'on est obligé de mettre le tellure en liberté, par l'acide sulfureux ou un sulfite alcalin, la liqueur doit être exempte d'acide nitrique ; sans quoi, le précipité formé tout d'abord ne tarde pas à se redissoudre en même temps qu'il se produit un dégagement tumultueux de vapeurs rouges.

Si donc la liqueur contient de l'acide nitrique, il faut l'évaporer au bain-marie jusqu'à ce que l'acide chlorhydrique ait éliminé tout l'acide nitrique, redissoudre le résidu par l'acide chlorhydrique et enfin précipiter par l'acide sulfureux.

II. Les dissolutions doivent contenir une assez grande quantité d'acide chlorhydrique libre ; en outre, elles doivent être concentrées avant la précipitation ; car les dissolutions étendues ne sont précipitées que d'une manière lente et incomplète.

III. Il est avantageux de précipiter le tellure en chauffant la dissolution à une température voisine de l'ébullition, avant d'y ajouter le sulfite alcalin ou d'y faire passer le courant d'acide sulfureux.

La liqueur prend d'abord une belle couleur bleue par réfraction ; le tellure s'agglomère ensuite en gros flocons qui gagnent rapidement le fond du vase. La précipitation est complète, lorsque la liqueur maintenue à l'ébullition reste claire et conserve cependant l'odeur d'acide sulfureux.

Quand on sépare le tellure de la liqueur acide par filtration, il est important que le précipité n'ait pas le contact de l'air, tant qu'il est imbibé d'acide ; dans le cas contraire, il se dissout abondamment, il faut donc le laver à l'eau bouillie, en maintenant le filtre constamment plein, tant que la liqueur qui s'écoule est acide.

Par précaution, on pourra ensuite concentrer la liqueur filtrée, et l'essayer par un sulfite alcalin.

PURIFICATION DU TELLURE.

La précipitation du tellure au moyen de l'acide sulfureux ne doit pas être considérée comme une méthode de purification, car si la liqueur tellurifère contient du sélénium, ce métalloïde se précipite avec le tellure ; en outre, le précipité peut contenir de petites quantités d'or, de cuivre, de bismuth et même de fer que l'acide sulfureux ne réduit pas lorsqu'ils sont seuls, mais dont la précipitation est déterminée par la présence du tellure.

Berzélius a conseillé de fondre le tellure sélénifère avec de la potasse et du charbon, de laver sur un filtre la masse ainsi obtenue, et de laisser ensuite la disso-

lution de tellurure de potassium abandonner son tellure au contact de l'air ; le sélénium reste en dissolution.

Il est préférable de fondre le tellure avec du cyanure de potassium dans une atmostphère d'hydrogène, comme l'a conseillé Rose.

Il convient de déposer le tellure mélangé avec 3 ou 4 fois son poids de cyanure de potassium, au fond d'un matras à long col, formé d'un verre peu fusible.

Le tube qui amène le gaz hydrogène purifié avec soin, doit pénétrer dans le matras jusqu'à une distance de 8 à 10 millimètres du mélange de tellure et de cyanure de potassium. Lorsque le matras est plein d'hydrogène, on chauffe jusqu'à ce que le mélange soit entré en fusion, puis on le laisse refroidir en continuant à faire passer le courant d'hydrogène. En traitant par l'eau la masse noire ainsi obtenue, on obtient une dissolution rouge de tellurure de potassium; si l'on y fait passer lentement un courant d'air atmosphérique, elle laisse déposer, en moins d'une heure, tout le tellure qu'elle contient.

Mais le tellure entraîne dans la dissolution alcaline les métaux étrangers qu'il peut contenir ; on ne peut l'en débarrasser qu'en le sublimant dans un courant d'hydrogène.

On dispose le tellure dans une nacelle de porcelaine, qu'on place ensuite au milieu d'un tube de même matière, légèrement incliné. On porte le tube au rouge sombre pendant qu'on y fait passer un courant d'hydrogène pur. Le tellure se sublime ainsi facilement : on le trouve après refroidissement du tube, en partie sous forme d'une masse qui a été fondue, en partie sous forme de petites gouttes solides, ou bien encore en aiguilles cristallines, déliées et brillantes, indéterminables. Pour rassembler tout le tellure ainsi obtenu, on peut le faire fondre de nouveau dans une boule de verre, où l'air a été soigneusement expulsé par l'hydrogène. Les tellurures métalliques se retrouvent dans la nacelle.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le tellure à l'état de pureté est d'un blanc argentin très brillant; il a une grande tendance à cristalliser par fusion : ainsi, à la surface du métal fondu et refroidi lentement dans le gaz hydrogène, on observe des végétations penniformes assemblées à angle droit et semblables à celles que présente l'argent; si le refroidissement a été suffisamment lent, on peut même trouver à l'intérieur de la masse des cristaux déterminables, appartenant au système rhomboïdrique.

On obtient de volumineux cristaux de tellure en abandonnant, dans une atmosphère tranquille et froide, une dissolution concentrée de tellurure de potassium enfermée dans un flacon dont le bouchon est muni d'un tube de très petit diamètre.

Cette dissolution se prépare, comme il a été dit plus haut, à propos de la purification du tellure.

A mesure que l'air se renouvelle dans le flacon, le tellure se dépose à la surface de la dissolution en cristallisant; les cristaux s'accroissent d'une manière continue; ils restent adhérents aux couches superficielles jusqu'à ce que leur poids les entraîne au fond du flacon.

Ils simulent des tétraèdres doubles, emboîtés les uns dans les autres de façon à rappeler les chapelets de cristaux de silicium. Le cristal terminal est seul libre; il porte un pointement à trois faces très brillantes, dont les angles sont mesurables avec précision (Margottet).

Ces angles ont pour valeur commune 71°,48′.

Le tellure cristallisé accompagne les tellurures d'or dans la plupart de leurs gisements.

Les cristaux de tellure natif sont des prismes hexagonaux surmontés d'une pyramide à six faces, dont le sommet est remplacé par un plan également incliné sur les faces latérales; l'angle d'une face de la pyramide avec la face correspondante du prisme est :

D'après G. Rose	146°,56′	Moyenne
Phillips	147°,36′	147°,16′

On obtient des cristaux de tellure identiques aux cristaux de tellure natif en sublimant du tellure dans un tube, dans lequel on a fait le vide aussi complètement que possible; cette sublimation s'effectue à une température notablement inférieure à 440°. Les parois intérieures du tube se recouvrent de cristaux isolés, d'un blanc d'argent très éclatant, et assez volumineux pour être facilement mesurés.

Ce sont des prismes à six ou à douze faces surmontés d'une pyramide hexagonale. L'angle de la pyramide est de 130°,28′; l'angle d'une face de la pyramide avec la face correspondante du prisme est de 147°,13′ (Margottet).

Le tellure est assez facile à pulvériser; sa dureté est voisine de 2,5. Sa densité est 6,25.

Sa chaleur spécifique entre 98° et 180° est égale à 0,04737. Il fond vers 500°, et bout à une température beaucoup plus élevée; mais on peut le volatiser assez facilement dans un courant d'hydrogène.

Sa densité de vapeur par rapport à l'air est égale à 9 à 1390°; elle est égale à 9,08 à 1439°. (Deville et Troost, *C. R.*, tome LVI, page 891.)

Spectres du tellure. — Chauffé dans un tube de verre de 2 à 3 cent. de diamètre, préalablement rempli d'acide carbonique sec, le tellure émet, à la température voisine de celle où le verre entre en fusion, une vapeur d'un jaune d'or, qui produit un spectre d'absorption très-brillant, plus étendu vers le rouge que ceux du soufre et du sélénium et composé de raies fines s'étalant depuis le jaune jusqu'au violet (Gernez).

Pour obtenir le spectre de bandes (primaire) du tellure, M. Salet s'est servi d'un petit tube à gaines, en verre de Bohême épais, dans lequel il avait fait le vide en le chauffant au rouge; ce tube renfermait encore un peu d'azote et d'acide tellureux; en faisant passer l'électricité dans l'appareil chauffé au rouge, il a obtenu pour les longueurs d'onde des principales bandes les nombres suivants :

625	528	Minimum de lumière	475	Brillantes
615	522		467	
605	516		460	

594		507	456
584	Maximum de lumière	502	451
573		498	447
566		492	
556		487	
547		482	
541		477	
534			

Les bandes de ce spectre, contrairement à ce qui se présente pour le spectre du sélénium, sont à peu près aussi écartées que celles du soufre.

La flamme du tellure donne le même spectre de bandes que l'électricité. (G. Salet, *Ann. de chim. et de phys.* (4), t. XXVIII, p. 49.)

Le spectre de lignes (secondaire) a été obtenu par Thalén, en faisant éclater l'étincelle d'induction entre des pôles de tellure ; voici les longueurs d'onde des principale lignes de ce spectre :

α 643,7 (vive) ; β 597,3 (vive) ; γ 593,5 ; δ 575,5 (vive) ; ε 570,7 (vive) ; ζ 564,7 (vive) ; η 544,7 ; θ 521,7.

M. Ditte a étudié comparativement les spectres du soufre, du sélénium et du tellure obtenus en faisant jaillir, dans la vapeur des chlorures de ces métalloïdes, l'étincelle d'une bobine d'induction dans le courant induit de laquelle on avait mis un condensateur. Voici les conclusions que ce savant a tirées de ses expériences :

1° Les trois spectres s'étendent de plus en plus quand on va du soufre au tellure ; d'une part, les rayons ultra-violets augmentent à mesure que les corps se rapprochent davantage des métaux ; d'autre part, du côté des rayons les moins réfrangibles, le phénomène se reproduit encore, quoique moins bien accentué.

2° Les spectres présentent tous trois deux maxima de lumière, dont l'un est supérieur à l'autre en intensité. Chacun d'eux est d'ailleurs formé de deux raies ou bandes séparées par un trait obscur. Lorsqu'on va du soufre au tellure, on voit les deux maxima se déplacer et marcher dans le même sens du côté du violet.

Les analogies que présentent entre eux le soufre, le sélénium et le tellure se poursuivent donc jusque dans leurs spectres, et les modifications que ceux-ci éprouvent quand on passe du premier au dernier, sont tout à fait comparables à celles que subissent, dans le même passage, toutes leurs autres propriétés. (*C. R.*, tome LXXIII, page 622.)

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Chauffé au contact de l'air, le tellure prend feu et brûle avec une flamme d'un bleu vif, verdâtre sur les bords ; il se forme simultanément des fumées épaisses d'acide tellureux ; cette combustion ne dégage l'odeur de chou pourri que lorsque le tellure contient du sélénium.

Le tellure n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique ; ils se dissout rapidement dans l'acide nitrique concentré en se transformant en acide tellureux ; avec l'eau régale, il donne naissance à un mélange des acides tellureux et tellurique.

A froid, l'acide sulfurique concentré, mis en contact avec du tellure pulvérisé, dissout une partie de ce métalloïde, en se colorant en rouge ; il ne se dégage pas d'acide sulfureux, et le tellure n'est pas oxydé, car l'eau le précipite inaltéré.

Sous l'action de la chaleur, le tellure se dissout en formant de l'acide tellureux qui cristallise par refroidissement, en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

Fondu avec du carbonate de potassium, le tellure donne naissance à un mélange de tellurure de potassium et de tellurate de potasse.

Une lessive de potasse, portée à l'ébullition au contact du tellure, se charge des mêmes composés, en prenant une couleur rouge ; toutefois, par refroidissement ou par addition d'une grande quantité d'eau, il se produit dans cette dissolution une réaction inverse qui remet le tellure en liberté, en même temps que la coloration disparaît.

Pour transformer directement le tellure en tellurates, il faut le fondre avec du salpêtre (Voir Acide tellurique).

ÉQUIVALENT DU TELLURE.

En 1815, Berzélius avait trouvé pour l'équivalent du tellure 64,51. Dans un mémoire inséré aux *Ann. de Chim. et de Phys.* (2), t. LVIII, il démontre que le tellure forme, comme le soufre et le sélénium, deux acides dont les quantités d'oxygène sont entre elles comme les nombres 2 et 3.

Il trouve que 1gr,5715 de tellure oxydé par l'acide azotique donnent 1gr,9655 d'acide tellureux, et que 2gr,88125 de tellure fournissent 3gr,600 de ce même acide. La moyenne donne pour l'équivalent du tellure le nombre 64,14.

Hauer a déduit depuis l'équivalent du tellure de l'analyse du bromure double de tellure et de potassium, $KBr, TeBr^2$. Il est arrivé ainsi au nombre 64.

Enfin M. L. Wills, en répétant les expériences de ces savants, a trouvé :

Par la méthode d'oxydation.	63,85
Par l'analyse du bromure double.	63,40

dont la moyenne est de 63,62.

COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU TELLURE.

Ces combinaisons sont au nombre de deux : l'acide tellureux, TeO^2, correspondant aux acides sulfureux et sélénieux ; l'acide tellurique, TeO^3, correspondant à l'acide sulfurique anhydre ; ces combinaisons sont connues à l'état anhydre et à l'état hydraté.

ACIDE TELLUREUX.

$$TeO^2 = 80.$$

1. *Acide anhydre.* — Cet acide s'obtient en chauffant le tellure à l'air libre,

en dissolvant le tellure dans l'acide nitrique, ou en précipitant le chlorure de tellure par l'eau.

Le tellure réduit en poudre fine se dissout avec violence dans l'acide nitrique de densité 1,25; néanmoins, pour que la dissolution soit complète, il convient de remuer fréquemment la liqueur pour séparer le tellure inattaqué des grains d'acide tellureux qui l'empâtent. Abandonnée à elle-même, cette dissolution laisse déposer au bout de quelques heures, sous forme de grains cristallins, l'acide tellureux anhydre. On obtient cet acide à l'état de pureté en évaporant l'acide nitrique à 100°.

L'acide tellureux anhydre s'obtient en cristaux volumineux lorsqu'on précipite par l'eau bouillante une dissolution également bouillante de chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique.

Ce composé est blanc à la température ordinaire, il devient jaune citron sous l'action de la chaleur, et repasse au blanc par refroidissement; il est très peu soluble dans l'eau, et sa dissolution ne rougit pas le tournesol.

Il fond au rouge naissant, et donne un liquide transparent jaune foncé; pendant sa solidification, ce liquide dégage assez de chaleur pour que la masse devienne incandescente; si on prend les précautions nécessaires pour que ce refroidissement soit très lent, l'acide se solidifie sous forme de cristaux volumineux, demi-transparents, indéterminables.

L'acide tellureux est moins volatil que le tellure; on peut le fondre sans perte sensible dans un creuset couvert; on le sublime aisément dans un courant d'air atmosphérique, il se dépose alors en poudre, ou en très petits cristaux.

L'hydrogène seul ne le réduit que très difficilement même à une température élevée; dans ces conditions l'acide sélénieux est aisément réduit, de sorte que l'emploi d'un courant d'hydrogène permet de séparer le sélénium du tellure lorsque ces deux corps sont à l'état d'oxyde.

Le charbon réduit facilement l'acide tellureux, mais le tellure reste disséminé dans la masse; pour l'isoler facilement on peut faire passer un courant d'hydrogène sur le mélange d'acide tellureux et de charbon.

L'acide tellureux anhydre est peu soluble dans les acides; il n'est dissout qu'en petite quantité par l'ammoniaque ou les carbonates alcalins, à moins qu'on ne le fasse bouillir longtemps avec ces corps. La potasse et la soude caustique le dissolvent rapidement et le transforment en tellurites.

Acide hydraté. — Cet acide s'obtient en précipitant par l'eau froide, la dissolution récemment faite du tellure dans l'acide nitrique, ou la dissolution du chlorure de tellure dans l'acide chlorhydrique.

Berzélius recommande de fondre l'acide tellureux avec son poids de carbonate de potasse et de chauffer tant qu'il se dégage de l'acide carbonique. Le tellurite de potassium, dissous dans l'eau et additionné d'acide nitrique jusqu'à réaction acide, donne un précipité blanc et volumineux qu'on lave sur un filtre à l'eau glacée et qu'on laisse sécher librement à l'air.

Quand on essaye de le dessécher sous l'action de la chaleur, il abandonne de l'eau et donne de l'acide anhydre en grains.

L'acide tellureux hydraté est une masse légère, blanche, terreuse, d'une saveur âcre et métallique.

Il est très soluble dans l'eau, et la dissolution rougit le papier de tournesol; chauffée au delà de 40°, elle laisse déposer l'acide anhydre.

L'acide tellureux hydraté est très soluble dans les acides, dans l'ammoniaque caustique et dans les carbonates alcalins, ces carbonates sont transformés alors en bicarbonates. La dissolution dans l'acide nitrique laisse déposer facilement l'acide anhydre.

COMBINAISONS DE L'ACIDE TELLUREUX AVEC LES HYDRACIDES.

1. *Acide chlorhydrique.* — L'acide tellureux, amorphe ou cristallisé, absorbe l'acide chlorhydrique à 10°, et forme une combinaison qui a pour formule $TeO^2,3HCl$.

Une légère élévation de température détruit ce composé; il abandonne de l'acide chlorhydrique et laisse une nouvelle combinaison qui a pour formule TeO^2,HCl.

Si l'on élève progressivement la température de cette dernière, on constate qu'elle ne subit aucune transformation à 90°; mais à une température plus élevée, elle abandonne de l'eau et donne naissance à un composé anhydre, fondu, ayant pour formule $Te^2O^2Cl^2$.

$$2(TeO^2,HCl) = Te^2O^2Cl^2 + H^2O^2.$$

Enfin, soumis à une température encore plus élevée, l'oxychlorure $Te^2O^2Cl^2$ se décompose à son tour; il donne naissance à une vapeur rouge qui se condense sur les parois sous forme de dépôt blanc cristallin et laisse comme résidu de l'acide tellureux :

$$2Te^2O^2Cl^2 = Te^2Cl^4 + 2TeO^2.$$

2. *Acide bromhydrique.* — L'acide tellureux absorbe également l'acide bromhydrique à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur; les petites paillettes d'acide tellureux se colorent fortement en brun. La quantité d'acide bromhydrique absorbée à la température ordinaire est un peu supérieure à celle qui correspond à un équivalent de ce gaz; mais l'absorption, qui était alors à peu près nulle, recommence quand on abaisse la température.

A 15°, la matière se présente sous forme de petites paillettes cristallisées d'un brun foncé, presque noires, agglomérées entre elles; lorsqu'elle est saturée d'acide bromhydrique, elle a pour formule $2(TeO^2,5HBr)$.

A mesure que sa température s'élève, cette combinaison abandonne de l'acide bromhydrique; en la maintenant quelque temps à la température ordinaire ou plus rapidement en la chauffant à 50°; elle se transforme en une nouvelle combinaison stable à cette température, qui a pour formule TeO^2,HBr.

Portée à 100°, elle se décompose en eau et oxybromure de tellure $Te^2O^2Br^2$. — Ce nouveau composé fond, quand on le chauffe, en un liquide très foncé dont les vapeurs sont presque noires; le liquide se prend par refroidissement en longues aiguilles brunes. Il se décompose, comme son homologue chloré, sous l'action d'une forte chaleur, en acide tellureux et bromure de tellure.

Les acides iodhydrique et fluorhydrique agissent aussi sur l'acide tellureux avec dégagement de chaleur; les combinaisons correspondantes n'ont pas été étudiées. (Ditte, *Ann. de Chim. et de Phys.* (5), t. X, p. 82.)

ACIDE TELLURIQUE.

$TeO^3 = 88$.

Préparation. — Ce composé se forme en très faible quantité quand on dissout le tellure dans l'eau régale.

1. Pour l'obtenir en assez grande quantité, on peut, comme l'a indiqué Berzélius, préparer d'abord le tellurate de potasse. On peut, pour cela, fondre l'acide tellureux à une chaleur très modérée avec de l'azotate de potasse; mais il vaut mieux employer le procédé suivant :

On prépare d'abord le tellurite de potassium en fondant l'acide tellureux avec un poids égal au sien de carbonate de potasse; on le dissout dans l'eau et, après avoir ajouté à la dissolution un poids d'hydrate de potasse égal à celui du carbonate employé, on la sature par un courant de chlore. Lorsque le précipité qui apparaît pendant l'opération est redissous, le tellurite est transformé en tellurate.

La dissolution ayant été saturée d'ammoniaque, on y ajoute du chlorure de baryum, jusqu'à cessation du précipité du tellurate de baryte; si la liqueur ne contient plus d'acide tellureux, le précipité se rassemble rapidement. On le filtre, et on le lave à l'eau froide; il convient de concentrer les eaux de lavage, pour y rechercher un peu de tellurate de baryte qui s'est dissous pendant le lavage.

Après avoir desséché le précipité, on le décompose par l'acide sulfurique étendu, 1 partie d'acide et 4 parties d'eau pour 4 parties du précipité. La dissolution, filtrée et concentrée à l'état visqueux, laisse déposer l'acide tellurique en cristaux volumineux.

Pour les débarrasser de l'acide sulfurique en excès, on les réduit en poudre, et on les lave à l'alcool concentré; on les redissout ensuite pour les faire cristalliser de nouveau.

2. On arrive beaucoup plus rapidement à obtenir de l'acide tellurique par le procédé suivant, dû à Brecker. (*Bull. Soc. chim.*, tome XXVI, p. 341.)

On ajoute, par petites portions, du tellure dans un ballon contenant de l'acide nitrique concentré et de l'oxyde puce de plomb en excès; quand la dissolution du tellure est achevée, on porte la liqueur à l'ébullition pendant une heure environ. Après l'avoir laissée refroidir, on l'étend d'eau pour diluer l'acide nitrique et on la filtre. On précipite ensuite le plomb par l'acide sulfurique, on concentre la liqueur filtrée jusqu'à consistance sirupeuse; elle dépose des cristaux volumineux d'acide tellurique qu'on débarrasse de l'acide sulfurique par l'acool concentré comme ci-dessus.

Propriétés. — Les cristaux d'acide tellurique ont la forme de prisme hexagonaux, terminés par des pyramides à 4 faces obtuses; ils sont souvent groupés en croix, ou présentent de nombreuses cannelures comme le salpêtre.

Des trois équivalents d'eau qu'ils contiennent, deux sont chassés à 100°; l'hy-

drate TeO^3,HO, ainsi obtenu, est décomposé au rouge naissant et donne ainsi naissance à l'acide tellurique anhydre.

L'hydrate $TeO^3,3HO$ se dissout en grande quantité, mais avec lenteur dans l'eau froide, l'eau bouillante le dissout en toute proportion; il est soluble dans l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool anhydre, et indécomposable par ce corps, même à l'ébullition.

L'hydrate TeO^3,HO, beaucoup plus stable que le précédent, ne se dissout dans l'eau bouillante qu'au bout d'un temps très long; il repasse alors à l'état d'acide trihydraté.

L'acide tellurique anhydre, obtenu par déshydratation, au rouge, de l'hydrate précédent, conserve la forme des cristaux qui lui ont donné naissance; sa couleur est jaune orangé.

Il est complètement insoluble dans l'eau froide ou bouillante, dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, et dans l'acide nitrique bouillant. La potasse caustique bouillante le transforme en un tellurate particulier insoluble dans la liqueur potassique.

Chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, l'acide jaune se dissout à l'état d'acide tellureux en dégageant du chlore.

A une température élevée, mais inférieure au point de fusion de l'acide tellureux, il dégage de l'oxygène, et se transforme en ce dernier composé. La température, à laquelle l'acide hydraté perd ses dernières traces d'eau, est très voisine de celle à laquelle l'acide anhydre se décompose. De sorte que l'acide anhydre contient fréquemment de l'acide tellureux; on l'en débarrasse en le traitant par l'acide chlorhydrique froid.

ACIDE TELLURHYDRIQUE.

On prépare l'acide tellurhydrique en traitant par l'acide chlorhydrique du tellurure de zinc obtenu en combinant directement le tellure et le zinc sous l'action de la chaleur :

$$ZnTe + HCl = ZnCl + HTe.$$

L'odeur du gaz ainsi obtenu rappelle celle de l'hydrogène sulfuré; il brûle à l'air avec une flamme bleue. Il est assez soluble dans l'eau, mais sa dissolution se décompose à l'air et dépose du tellure ; elle précipite les dissolutions métalliques en donnant des tellurures insolubles; avec les alcalis et les terres alcalines, elle donne des tellurures solubles.

L'acide tellurhydrique jouit de propriétés analogues à l'acide sélénhydrique; il peut, comme ce dernier, prendre directement naissance par l'union de l'hydrogène avec la vapeur de tellure, et se décomposer à une température plus basse que celle de sa formation. Aussi, quand on enferme dans un tube scellé de l'hydrogène et du tellure, et que l'on chauffe vers 600 degrés ou au-dessus la partie du tube qui contient le métal, de l'acide tellurhydrique se produit; il se décompose dans les parties plus froides, et le tellure provenant de cette dissociation se dépose sur les parois du tube. Au point où la température de ces dernières est inférieure à 500 degrés, il prend l'état solide, et se dépose en belles aiguilles blanches éclatantes qui finissent par constituer un anneau tout à fait semblable à celui que fournit le sélénium (Ditte).

SULFURES DE TELLURE.

Berzélius a décrit deux sulfures de tellure correspondant aux deux oxydes de ce métalloïde.

Sulfure tellureux, TeS^2. — On l'obtient en précipitant une solution d'acide tellureux par l'hydrogène sulfuré ; c'est une substance brune qui se ramollit et se décompose par l'action de la chaleur.

Lorsqu'on sature par l'hydrogène sulfuré les solutions des tellurites alcalins, on donne naissance aux composés que Berzélius a appelés *sulfotellurites ;* les dissolutions de ces composés, exposées à l'air, déposent le sulfure tellureux.

Sulfure tellurique, TeS^3. — Quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution étendue d'acide tellurique, la liqueur ne précipite pas immédiatement; mais si on l'abandonne à elle-même, à l'étuve pendant quelque temps, dans un vase fermé, elle laisse déposer du sulfure tellurique brun clair qui adhère aux parois du flacon.

Ce composé prend également naissance par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les dissolutions des tellurates alcalins ; la liqueur qui surnage le précipité renferme les *sulfotellurates* alcalins, qui peuvent aisément s'obtenir à l'état cristallisé en concentrant leurs dissolutions.

Les sulfotellurites et les sulfotellurates seront décrits ultérieurement.

SÉLÉNIURE DE TELLURE.

L'étude de ce composé est fort incomplète; on sait seulement que lorsqu'on chauffe jusqu'à la fusion un mélange de sélénium et de tellure, la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur; après refroidissement, elle a l'aspect métallique; elle est fusible et volatile.

CHLORURES DE TELLURE.

1. *Protochlorure*, Te^2Cl^2. — Ce composé s'obtient en mélangeant le bichlorure de tellure avec un poids égal au sien de tellure en poudre, et soumettant le mélange à la distillation, ou bien en faisant passer un courant lent de chlore sur du tellure fortement chauffé. (H. Rose, *Pogg. Ann.*, t. XXI, p. 443.)

On obtient ainsi un liquide rouge, volatil, qui, en se solidifiant, donne un corps noir, amorphe, à cassure terreuse; sa poussière est d'un vert jaunâtre; sa vapeur est de couleur rouge et donne, même sous une épaisseur d'un centimètre, un beau spectre d'absorption présentant des bandes dans l'orangé et le vert (Gernez).

Le protochlorure de tellure attire l'humidité de l'air, sans cependant répandre de fumées; l'eau le décompose en tellure et acide tellureux, qui donne à la liqueur une couleur blanc de lait; l'acide chlorhydrique fait disparaître cette coloration et laisse le tellure libre.

Il peut être fondu en toutes proportions avec le tellure ou le bichlorure de tellure; le chlore le transforme assez difficilement en bichlorure, il faut renouveler souvent les surfaces pour que l'absorption soit complète.

En soumettant à la distillation le mélange d'un tellurite avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque, puis un sublimé noir auquel Berzélius a donné le nom de *chlorure tellurosò-ammonique*, sans en indiquer la composition.

Bichlorure, Te^2Cl^4. — Ce composé se prépare par voie sèche, en faisant passer un courant de chlore sur du tellure chauffé dans un tube de verre. A la température ordinaire, le chlore est sans action sur le tellure; mais sous l'action de la chaleur, la combinaison se produit avec dégagement de lumière, surtout si le courant de chlore est assez rapide. Dans ce cas, le tellure en excès fond avec le chlorure; il se produit ainsi un liquide noir et épais qui continue à absorber du chlore et se transforme peu à peu en un liquide transparent jaune foncé. Par refroidissement, le bichlorure ainsi formé cristallise et devient blanc comme neige, à la condition que tout le tellure libre ait été transformé en chlorure.

Le bichlorure de tellure est très fusible, et donne naissance à un liquide jaune qui est rouge foncé à une température voisine de son point d'ébullition.

Il ne bout qu'à une température très élevée, et alors il présente des soubresauts, de sorte qu'il est difficile à distiller; sa vapeur est d'un jaune foncé.

Il est déliquescent au contact de l'air; il est décomposé par l'eau, néanmoins l'eau bouillante le dissout sans altération; si on laisse refroidir lentement la dissolution, elle dépose des cristaux volumineux d'acide tellureux, mêlés de cristaux plus petits d'un sel basique (Berzélius).

On prépare le bichlorure de tellure par voie humide en dissolvant l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique; la solution ainsi obtenue est jaune; l'addition d'une grande quantité d'eau la décompose et lui fait perdre sa coloration.

D'après Berzélius, le bichlorure peut former plusieurs combinaisons avec l'acide tellureux, mais ces composés n'ont été que fort incomplètement étudiés.

En abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange de bichlorure de tellure et de chlorure de potassium en dissolution, le même chimiste a obtenu des cristaux jaune citrin de chlorure double, indécomposables dans l'air sec, mais décomposables par l'eau comme par l'alcool anhydre. Il a aussi obtenu de la même façon un chlorure tellurico-ammonique.

BROMURES DE TELLURE.

1. *Protobromure*, Te^2Br^2. — Le bibromure de tellure peut être fondu en toutes proportions avec du tellure; pour retirer de là une combinaison définie, il suffit de soumettre à la distillation un mélange fondu fait en proportions quelconques: il s'en échappe une vapeur violette qui, en se condensant, produit des cristaux aciculaires de couleur noire, aisément fusibles. Les phénomènes de décomposition qu'ils présentent au contact de l'eau sont les mêmes que ceux qui ont été décrits à propos du chlorure. (Berzélius.)

La vapeur de ce composé donne un spectre d'absorption présentant des bandes dans le rouge et le jaune. (Gernez.)

2. *Bibromure*, Te^2Br^4. — Le brome et le tellure se combinent à la température ordinaire avec dégagement de chaleur. Pour préparer le bibromure, Berzélius conseille d'ajouter du tellure en poudre à du brome placé dans un tube de verre et refroidi à zéro; il suffit de remuer le mélange de temps en temps, et la combinaison s'accomplit progressivement; on chasse ensuite l'excès de brome par distillation au bain-marie.

On obtient ainsi un composé solide à la température ordinaire, jaune foncé, aisément fusible.

Il donne naissance en fondant à un liquide rouge foncé transparent; sa vapeur est jaune foncé; en se condensant elle fournit une poudre jaune mêlée d'aiguilles cristallines d'un jaune pâle.

Le bibromure de tellure attire lentement l'humidité de l'air; une très petite quantité d'eau le dissout sans altération en donnant une liqueur jaune; mais une plus grande quantité d'eau le décompose en acide bromhydrique et en un sel basique susceptible d'être décomposé lui-même par un excès d'eau.

Si on évapore la solution aqueuse dans le vide, sur l'acide sulfurique, elle donne de belles tables rhomboïdales rouge rubis de bibromure hydraté; une dessication prolongée leur fait perdre leur eau de cristallisation. (Berzélius.)

Le bibromure de tellure forme facilement des sels doubles d'une belle couleur rouge de cinabre, avec les bromures alcalins.

Pour obtenir le bromure tellurico-potassique, Berzélius abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution de bibromure de tellure additionnée d'un peu de chlorure de potassium.

Il obtient ainsi soit des tables rhomboïdales présentant ordinairement le phénomène de l'hémitropie, soit de courts prismes rhomboïdaux dont la base paraît avoir les mêmes angles que les tables. Ces cristaux sont inaltérables à l'air, mais ils sont décomposés tant par l'eau que par l'alcool.

Berzélius n'a pas fait connaître leur composition.

V. Hauer a préparé un bromure tellurico-potassique, en ajoutant peu à peu du brome à une solution saturée de bromure contenant du tellure. La liqueur décantée et débarrassée du brome par évaporation a laissé déposer des cristaux d'un rouge foncé ayant pour formule : $2KBr,TeBr^2 + 3HO$.

Ces cristaux perdent leur eau à une température peu élevée et deviennent jaunes; sous l'action d'une plus forte chaleur, ils abandonnent du bromure de tellure. (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXIII, p. 98.)

IODURES DE TELLURE.

1. *Protoiodure*, Te^2I^2. — Pour obtenir ce composé, on broie de l'iode avec du tellure, et on chauffe très doucement le mélange dans un appareil en verre composé de deux boules soufflées très près l'une de l'autre. L'iode distille et cristallise

dans la boule vide, tandis que l'iodure de tellure se sublime et se condense sur les parois de la première boule.

Ce composé résiste à l'action de l'eau froide ou bouillante; il est détruit par une forte chaleur; il abandonne alors de l'iode et laisse un iodure plus riche en tellure.

2. *Biiodure*, Te^2I^4. — D'après Berzélius, la manière de préparer ce composé consiste à arroser de l'acide tellureux finement pulvérisé avec de l'acide iodhydrique et à laisser digérer le mélange dans un flacon couvert.

On l'obtient ainsi sous forme de grains fins, presque noirs. Mais si on évapore dans le vide sur l'acide sulfurique la dissolution brune qui surnage cette partie insoluble, on obtient le biiodure sous la forme de cristaux prismatiques, irréguliers, gris de fer et doués de l'éclat métallique; ces cristaux fondent facilement et perdent de l'iode à une température plus élevée.

La dissolution brune de tétraiodure de tellure dans l'acide idohydrique, saturée par un alcali, donne, par évaporation, des cristaux d'iodures doubles.

Le composé, obtenu au moyen de la potasse, est en tables ou en prismes rhombiques d'un gris d'acier, doués de l'éclat métallique. Avec la soude, on obtient un iodure double de couleur brune, sans éclat métallique, déliquescent et contenant de l'eau de cristallisation. L'ammoniaque donne de petits octaètres gris d'acier, hémitropes et solubles dans l'eau.

Hexaiodure. — Berzélius a admis l'existence d'un tel composé, sans cependant l'avoir isolé.

FLUORURE DE TELLURE.

Pour obtenir cette combinaison, on fait d'abord évaporer au bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse, une solution d'acide tellureux dans l'acide fluorhydrique; le résidu ainsi obtenu, solide après refroidissement, chauffé dans un creuset de platine, dégage d'abord de l'eau et de l'acide fluorhydrique; si l'on condense ensuite les vapeurs qui se dégagent sur la surface d'un autre creuset de platine refroidi intérieurement, on obtient un fluorure qui a pour composition Te^2Fl^4; il est solide, transparent et très déliquescent; l'eau en excès en précipite de l'acide tellureux.

BIBLIOGRAPHIE DU TELLURE ET DE SES COMPOSÉS.

Tellure.

AUDIBERT. — Sur le traitement métallurgique des minerais d'or et d'argent en Hongrie et en Transylvanie. Ann. des Mines (4), t. VII, p. 85.

BERZÉLIUS. — Traité de Chimie. Édit. française, t. II.

BRECKER. — Sur quelques combinaisons du tellure, préparation de l'acide tellurique. Bull. Soc. Chim., t. XXVI, p. 541.

DITTE. — Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure. Comptes rendus, t. LXXIII, p. 622.

— Action des hydracides sur l'acide tellureux. Comptes rendus, t. LXXXIII, p. 336 et 446.

— Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs composés hydrogénés. Annales de l'École normale supérieure (2), t. I, p. 293.

GENTZ. — Notices minéralogiques. Bull. Soc. Chim., t. X, p. 385.

Gernez. — Sur le spectre d'absorption de la vapeur de tellure. Comptes rendus, t. LXXIV.
Klaproth. — Extrait d'un mémoire sur un nouveau métal nommé tellurium. Ann. de Chim. et de Phys. Année 1798, p. 273 et 327.
Margottet. — Recherches sur les sulfures, les séléniures et les tellurures métalliques. Ann. de l'École normale supérieure (2), t. VIII, p. 247, 1879.
Petz. — Analyse de quelques minerais de tellure de Transylvanie. Ann. des Mines (4), t. III, p. 848.
Rammelsberg. — Description des cristaux de tellure natif. Chim. minéralogique, t. I.
Rolland. — Sur les mines d'or du comté de Boulder en Transylvanie. Ann. des Mines, janv. 1878.
Rose (H.). — Verbindungen des Chlors mit dem Tellur. Pogg. Ann., t. XXI, p. 443.
Salet. — Spectres primaire et secondaire du tellure. Ann. de Chim. et de Phys. (4), t. XXVIII, p. 49.
Schrauf. — Ueber die Tellurerze Siebenbürgens.
Schrœtter. — Sur l'extraction du tellure. Bull. Soc. Chim., t. XVIII, p. 311, et t. XX, p. 502.
Sainte-Claire Deville (H.) et Troost. — Sur la densité de vapeur du sélénium. Comptes rendus, t. LVI, p. 891.
Wills. — Détermination de l'équivalent du tellure. Journ. of the Chem. Soc., t. XXX, p. 704.

PHOSPHORE ET SES COMPOSÉS

Par M. Georges LEMOINE

Dans la classification naturelle des corps simples, le phosphore se trouve placé d'un côté près de l'azote, de l'autre près de l'arsenic et de l'antimoine. Il offre en outre plusieurs ressemblances avec le vanadium. Ces rapprochements sont motivés à la fois par l'analogie des fonctions chimiques et par des faits précis d'isomorphisme.

Les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène et avec le chlore sont tout à fait parallèles à celles de l'azote et de l'arsenic : l'hydrogène phosphoré a certaines propriétés basiques qui rappellent celles de l'ammoniaque : les chlorures de phosphore et d'arsenic sont décomposés par l'eau d'une manière tout à fait semblable et leurs vapeurs ont le même mode de condensation. Les combinaisons du phosphore avec les métaux sont analogues à celles de l'arsenic et de l'antimoine. Les phosphites et les phosphates se rapprochent par leur composition et par plusieurs de leurs propriétés des azotites et azotates, des arsénites et arséniates, des antimonites et antimoniates, des vanadites et vanadates. Enfin les corps organiques très nombreux où le carbone et l'hydrogène se trouvent associés à l'azote, au phosphore, à l'arsenic, offrent des ressemblances très remarquables.

La considération de l'isomorphisme vient confirmer ces analogies de fonctions chimiques. Le phosphore rouge cristallisé obtenu par M. Hittorf est un corps d'un aspect métallique et paraît avoir la même forme que l'arsenic : on sait d'ailleurs qu'il y a isomorphisme entre l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Parmi les produits de laboratoire, il y a isomorphisme entre le phosphate et l'arséniate de soude, entre le phosphate et l'arséniate d'ammoniaque bibasiques, entre les phosphates monobasiques de potasse et d'ammoniaque et les arséniates monobasiques de potasse et d'ammoniaque. Parmi les produits naturels, un exemple frappant d'isomorphisme est celui que présentent les chlorophosphates, chloroarséniates et chlorovanadates de plomb, appartenant au groupe de l'apatite :

Chlorophosphate de chaux (apatite) :	$CaCl + 3\,(PhO^5, 3\,CaO)$
Chlorophosphate de plomb (pyromorphite) :	$PbCl + 3\,(PhO^5, 3\,PbO)$
Chloroarséniate de plomb (mimétèse) :	$PbCl + 3\,(AsO^5, 3\,PbO)$
Chlorovanadate de plomb (vanadinite) :	$PbCl + 3\,(VO^5, 3\,PbO)$

La chimie physiologique considère le phosphore comme l'un des éléments minéraux les plus essentiels à la vie : on le trouve dans les parties les plus importantes des végétaux et des animaux, c'est principalement le phosphate de chaux qui donne aux os leur solidité.

Le phosphore et ses composés sont aujourd'hui la matière première de plusieurs grandes industries : la fabrication des allumettes, la production du bronze phosphoreux et surtout la préparation des engrais phosphatés, dont l'emploi en agriculture se développe de plus en plus.

Tels sont les points de vue divers qui dominent l'étude détaillée qui va suivre. Elle se divise naturellement de la manière suivante :

Phosphore à l'état de liberté;
Combinaisons du phosphore avec l'oxygène et composés qui s'y rattachent;
Combinaisons du phosphore avec le soufre;
Combinaisons du phosphore avec l'hydrogène;
Combinaisons du phosphore avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode;
Combinaisons azotées du phosphore;
Industrie du phosphore.

PHOSPHORE A L'ÉTAT DE LIBERTÉ

$Ph = 31 = 1$ vol.

Équivalent par rapport à l'hydrogène = 31.
Densité de vapeur rapportée à l'hydrogène = 62.
Densité de vapeur rapportée à l'air = 4,3.
Poids du litre de vapeur ramené à 0° et 760$^{mill.}$ = 5^{gr},83.

HISTORIQUE.

Le phosphore fut isolé, d'abord par Brand en 1669, ensuite presque en même temps par Kunckel et par Boyle. Tous deux retiraient ce corps des phosphates contenus dans l'urine. En 1769, Gahn et Scheele signalèrent l'existence d'une proportion considérable de phosphate de chaux dans les os, et donnèrent un procédé facile pour en extraire le phosphore.

Nous empruntons à la *Chimie* de M. Girardin le résumé suivant des faits relatifs à la découverte du phosphore : on en trouvera tous les détails dans l'*histoire de la chimie* de M. Hoefer. Il n'a pas fallu moins d'un siècle pour que sa préparation devînt tout à fait courante et publique.

« En 1669, un marchand de Hambourg, du nom de Brand, adonné à l'alchimie et poursuivant la recherche de la pierre philosophale afin de réparer les désastres de sa fortune, fut l'heureux auteur de cette découverte capitale qui, si elle ne

l'enrichit pas, le sauva de l'oubli. Kunckel, chimiste très distingué de Wittemberg, se trouvant par hasard à Hambourg, et ayant appris la découverte de Brand, se mit en rapport avec lui, et fit tous ses efforts pour lui arracher le secret de la préparation de ce corps extraordinaire, luisant constamment dans l'obscurité ; mais il ne put rien obtenir. Dans cet intervalle, ayant écrit à l'un de ses amis, Krafft, conseiller de l'électeur de Saxe, s'occupant de sciences et notamment de chimie, pour lui faire part de toutes ces nouvelles, celui-ci, sans lui répondre, accourt immédiatement à Hambourg et achète le secret pour 200 thalers (environ 800 fr.), avec la condition expresse que Brand ne le communiquera jamais à Kunckel. Retourné à Wittemberg, Kunckel fait de nouvelles instances auprès de Brand, qui lui apprend à la fin qu'il a traité avec Krafft, moyennant le plus profond silence. Kunckel, indigné de la conduite perfide de son ami, résolut alors de chercher le singulier corps dont les propriétés merveilleuses excitaient si vivement sa curiosité. Quoiqu'il ne sût rien autre chose du procédé de Brand, sinon qu'il y employait de l'urine, il parvint enfin à en retirer le phosphore, dont il communiqua gratuitement le mode d'extraction à plusieurs personnes, et entre autres à Homberg[1], en présence duquel il fit l'opération en l'année 1679.

« On peut donc regarder ce chimiste laborieux comme le véritable auteur de la découverte de cet élément, car ce n'est point par hasard, comme Brand, qu'il le trouva, mais à la suite d'un travail direct de plusieurs semaines. Le nom de *phosphore de Kunckel*, qui a été conservé presque jusqu'à nos jours à cette substance, prouve, ainsi que l'observe Lavoisier, que la reconnaissance publique se porte sur celui qui publie, plutôt que sur celui qui découvre, quand celui-ci fait mystère de sa découverte.

« Il paraît qu'à la même époque, l'illustre Boyle retira, comme Kunckel, le phosphore de l'urine, après en avoir vu un petit morceau que Krafft avait apporté à Londres pour le faire voir au roi (Charles II) et à la reine d'Angleterre. Krafft lui ayant dit que la principale matière de son phosphore était *quelque chose appartenant au corps humain*, Boyle se mit aussitôt à l'œuvre et, après bien des tentatives inutiles, accompagnées d'une foule d'accidents malheureux, il parvint à avoir de petits morceaux de phosphore de la grosseur d'un pois, auxquels il donna le nom

1. Homberg publia le procédé de Kunckel dans les *Mémoires de l'Académie des sciences* pour 1692. Il consistait à évaporer à siccité de l'urine putréfiée, et à calciner fortement le résidu mélangé de sable dans une cornue dont le col était muni d'une allonge plongeant dans l'eau.

« Prenez de l'urine fraîche, tant que vous voudrez : faites-la évaporer sur un petit feu jusqu'à ce qu'il reste une matière noire qui soit presque sèche. Mettez cette matière noire putréfier dans une cave durant trois ou quatre mois, et puis prenez-en deux livres et mêlez-les bien avec le double de menu sable. Mettez ce mélange dans une bonne cornue de grès lutée ; et ayant versé une pinte ou deux d'eau commune dans un récipient de verre qui ait le col un peu long, adaptez la cornue à ce récipient et placez-la au feu nu. Donnez au commencement un petit feu pendant deux heures, puis augmentez le feu peu à peu, jusqu'à ce qu'il soit très violent, et continuez ce feu violent trois heures de suite. Au bout de ces trois heures, il passera dans le récipient d'abord un peu de phlegme, puis un peu de sel volatil, ensuite beaucoup d'huile noire et puante ; et enfin la matière du phosphore viendra en forme de nuées blanches qui s'attacheront aux parois du récipient en forme de sable fort menu. Alors il faut laisser éteindre le feu et ne pas ôter le récipient, de peur que le feu ne se mette au phosphore, si on lui donnait de l'air pendant que le récipient qui le contient est encore chaud. Pour réduire ces petits grains en morceaux, on les met dans une petite lingotière de fer-blanc ; et ayant versé de l'eau sur ces grains, on chauffe la lingotière pour les faire fondre comme de la cire. Alors on verse de l'eau froide dessus, jusqu'à ce que la matière du phosphore soit coagulée en un bâton dur qui ressemble à de la cire jaune. »

de *phosphore glacial*. Il publia son procédé en 1680[1], et pendant bien longtemps son préparateur, Godfrey Hankwitz, chimiste-apothicaire de Londres, fit le commerce du phosphore, qu'il préparait très en grand; aussi ce corps fut-il appelé *phosphore d'Angleterre*.

« Jusqu'en 1737, la fabrication du phosphore ne cessa d'être regardée comme un mystère. A cette époque vint à Paris un étranger qui s'offrit de donner un procédé qui avait un résultat constant. Le gouvernement lui accorda une récompense, et il l'exécuta avec un plein succès dans le laboratoire du Jardin des Plantes, devant les commissaires de l'Académie des sciences. Hellot publia ensuite ce procédé dans les *Mémoires de l'Académie* pour 1737, et Rouelle l'exécuta publiquement dans son cours de la même année.

« Ce procédé consistait à évaporer à siccité de l'urine putréfiée, à chauffer jusqu'au rouge le résidu, qu'on lavait ensuite pour en isoler les substances salines, à le sécher et à le soumettre dans des cornues de grès à une forte calcination. Ces opérations, longues et pénibles, étaient en outre fort dispendieuses, puisqu'on ne retirait guère plus de 96 grammes de phosphore pour 1000 litres d'urine; aussi ce corps était-il d'un prix très élevé, et ne le voyait-on que dans les maisons des gens les plus riches.

« Gahn, chimiste suédois, ayant découvert en 1769 l'acide phosphorique dans les os des animaux, Scheele, son compatriote et son ami, trouva bientôt un moyen facile d'extraire le phosphore, en quantité assez considérable, de la cendre de ces matières. C'est depuis cette époque que le phosphore est très-commun. Le procédé que l'on suit aujourd'hui dans les fabriques de produits chimiques, est celui de Scheele[2], modifié et perfectionné par les chimistes français ».

Les modifications de détail apportées au procédé de Scheele, sont dues principalement à Nicolas, puis à Pelletier (*Journal de physique*, tome XI et tome XXVII).

L'explication des réactions qui se produisent dans les différentes phases de la préparation du phosphore a été donnée par Fourcroy et Vauquelin : ils conseillaient d'employer le phosphate de plomb pour l'extraction du phosphore (*Journal de pharmacie*, année 1797, tome I, n° 9).

ÉTAT NATUREL.

Le phosphore, étant très-altérable, ne se trouve jamais dans la nature à l'état de liberté. Il y est presque toujours à l'état de phosphate de chaux. On a découvert, dans ces dernières années, des quantités considérables de ces phosphates naturels. Ces gisements sont une véritable richesse pour les pays qui les possèdent, à cause de leur emploi pour les engrais. En France, les départements du Lot et du Lot-et-Garonne contiennent beaucoup de phosphates de chaux. On en trouve également d'une autre origine, dans la bande des terrains crétacés inférieurs qui se suivent en France, du sud-ouest au nord-est, jusque dans les Ardennes.

1. *Philosophical Transactions*, année 1680.
2. Le procédé de Scheele a été publié dans la *Gazette salutaire de Bouillon*, en 1875. Il consistait à chauffer la cendre d'os avec de l'acide azotique étendu, à précipiter la chaux avec l'acide sulfurique, à évaporer le liquide filtré jusqu'à la consistance de sirop et à distiller le produit de cette évaporation avec du charbon.

Les analyses des chimistes ont montré, d'autre part, que le phosphore se rencontre constamment, le plus souvent à l'état de phosphate, dans les parties constitutives les plus importantes des végétaux et des animaux : les graisses, les matières du cerveau, le sang, les os, l'urine. Le phosphore a donc une importance physiologique de premier ordre. C'est pour cela que les phosphates sont considérés aujourd'hui comme formant l'un des engrais les plus précieux.

LE PHOSPHORE EST-IL UN CORPS SIMPLE?

Jusqu'ici, depuis les expériences de Lavoisier, le phosphore a toujours été et est toujours considéré comme un corps simple. Cependant M. Lockyer, à la suite de ses recherches sur nos principaux corps simples, a cru pouvoir affirmer la nature composée du phosphore (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, tome LXXXIX, page 514, et *Proceedings of the Royal Society*, tome XXIX, page 266). Il se fonde sur les expériences suivantes :

1° Le phosphore, chauffé dans un tube avec du cuivre, donne un gaz qui montre le spectre de l'hydrogène, très brillant.

2° Le phosphore seul, chauffé dans un tube où le vide a été fait par l'appareil de Sprengel, ne donne rien.

3° Le phosphore, au pôle négatif, dans un tube semblable à celui qui est figuré ci-contre, donne très abondamment un gaz qui montre le spectre de l'hydrogène, mais qui n'est pas de l'hydrogène phosphoré, parce qu'il n'agit pas sur le sulfate de cuivre.

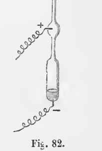


Fig. 82.

Nous pensons qu'on ne doit pas admettre, sans nouvel examen, les conclusions de ces expériences. La présence d'un peu d'humidité nous paraît suffire à expliquer la plupart des résultats observés. Or il est presque impossible d'en débarrasser complètement le phosphore. Il est très difficile, dans les manipulations qu'on fait subir au phosphore, d'éviter absolument l'accès de l'air; pour peu qu'il s'oxyde, les acides phosphoreux ou phosphorique formés attirent l'humidité. Le phosphore se trouve ainsi avoir fixé de l'eau, et par conséquent de l'hydrogène, qu'on retrouve dans les réactions ultérieures.

ÉTATS ALLOTROPIQUES DISTINCTS DU PHOSPHORE.

Le phosphore est peut-être le corps simple pour lequel la différence des états allotropiques est la plus prononcée. Le phosphore ordinaire et le phosphore rouge, l'un soluble, l'autre insoluble dans le sulfure de carbone, possèdent des propriétés tellement distinctes, que s'ils avaient été trouvés tous deux à l'état de liberté, on les aurait pris longtemps pour deux corps différents. C'est ce que montre le tableau suivant :

PHOSPHORE ORDINAIRE.	PHOSPHORE ROUGE.
Incolore	Couleur rouge ou variant du jaune au brun.
Extrêmement vénéneux	Tout à fait sans danger.
Cristallise dans le système régulier	Cristaux paraissant dériver du prisme rhomboïdal droit, et probablement isomorphes aux cristaux d'arsenic.
Soluble dans le sulfure de carbone, dans l'éther, les essences	Insoluble dans ces liquides.
Mou et flexible s'il est pur	Dur, cassant, pulvérisable.
Translucide	Opaque.
Densité 1,83	Densité, 1,96.
Chaleur spécifique vers 20° ... 0,1887	Chaleur spécifique entre 98° et 15° ... 0,1698.
Fond à 44°,2	Infusible.
Bout vers 290°	Ne bout pas : ne donne des vapeurs qu'en se transformant en phosphore ordinaire au-dessus de 260°, mais cette transformation est très-lente.
Odorant et phosphorescent	Sans odeur, non phosphorescent.
S'oxyde rapidement dans l'air humide et prend feu vers 60°	Se mouille à la longue dans l'air humide. N'est pas inflammable au-dessous de 260°, c'est-à-dire au-dessous de la température où il commence à se transformer en phosphore ordinaire.

Le phosphore ordinaire possède donc des affinités beaucoup plus énergiques et dégage, dans ses combinaisons, beaucoup plus de chaleur que le phosphore rouge. Le phosphore ordinaire est ainsi l'analogue de l'ozone ; le phosphore rouge, de l'oxygène ordinaire. Si le phosphore rouge avait été découvert le premier, on l'aurait certainement considéré comme l'état normal de ce corps simple : c'est sous cette modification qu'il se rapproche à tous les points de vue de l'arsenic et de l'antimoine, dont les composés présentent tant d'analogies avec ceux du phosphore.

Nous devons, d'après ces aperçus généraux, étudier successivement les propriétés du phosphore ordinaire et du phosphore rouge. Nous examinerons ensuite dans quelles conditions ils peuvent se transformer l'un dans l'autre.

PHOSPHORE ORDINAIRE.

Propriétés physiques du phosphore à l'état solide. — Le phosphore ordinaire, quand il est bien pur, est tout à fait incolore. Il prend très-facilement une légère teinte jaunâtre, par suite de la formation d'une très-minime quantité de phosphore rouge, lorsqu'il est exposé à la lumière diffuse ou qu'il peut subir l'action oxydante de l'air atmosphérique, même dans l'eau.

Le phosphore ordinaire est transparent : il peut devenir opaque lorsque après l'avoir fondu on le refroidit brusquement. D'après M. Mitscherlich (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XLVI), « le phosphore obtenu à la manière ordinaire, c'est-à-dire par un refroidissement brusque, possède une cassure vitreuse et n'offre pas de structure cristalline : au bout de quelque temps, il s'y produit, comme dans l'acide arsénieux, un changement marchant de l'extérieur à l'intérieur et le tout se transforme en une masse blanche, opaque, que M. Rose a démontré n'être que du phosphore pur. »

A la température ordinaire, le phosphore est flexible et assez mou pour être entamé par l'ongle : à des températures voisines de 0°, il est cassant. Comme pour

la plupart des autres corps simples, ses propriétés physiques se trouvent altérées par l'addition de quantités très minimes de substances étrangères : ainsi on a observé que $\frac{1}{600}$ de soufre le rend cassant.

Le phosphore, solide ou fondu, ne conduit pas l'électricité (Faraday).

Son pouvoir dispersif pour la lumière est très considérable, et cette propriété persiste soit pour le phosphore fondu, soit pour ses dissolutions dans le sulfure de carbone. (MM. Gladstone et Dale.)

La densité du phosphore solide avait été trouvée voisine de 2 par d'anciens chimistes. M. Schroetter a obtenu :

Densité du phosphore ordinaire solide à + 10° = 1,83
— — liquide à + 45° = 1,88
— phosphore rouge en poudre à + 10° = 1,96

La densité du phosphore ordinaire maintenu en surfusion à la température de 35° est 1,763, ce qui témoigne d'une dilatation considérable. (MM. Gladstone et Dale.)

D'après M. H. Kopp, le coefficient de dilatation du phosphore solide entre 0° et 44° est 0,00038 : par la fusion, il se produit une dilatation brusque de 3 pour 100.

MM. Pisati et de Franchis ont obtenu pour les poids spécifiques :

	Températures.	Phosphore solide.	Températures.	Phosphore liquide.
Poids spécifiques	0°	1.837	40°	1.749
	20°	1.823	100°	1.695
	44°	1.806	200°	1.603
			280°	1.529

La chaleur spécifique du phosphore ordinaire a été trouvée :

Phosphore solide : entre — 78° et + 10° ... 0,1740 (Regnault).
entre — 21° et + 7° ... 0,1788 (Person).
entre + 10° et + 30° ... 0,1887 (Regnault).
Phosphore liquide : entre + 45° et + 50° ... 0,2006 (Desains).
entre + 44°,2 et + 51° ... 0,2045 (Person).

On verra que la chaleur spécifique du phosphore rouge, prise entre 98° et 15°, est . . . . 0, 1698 (Regnault).

La différence entre les chaleurs spécifiques des deux états allotropiques est donc d'environ un neuvième.

Le phosphore ordinaire cristallise dans le système régulier, en général sous la forme de dodécaèdres rhomboïdaux ou d'octaèdres. Ces cristaux s'obtiennent soit par un refroidissement très-lent après fusion, soit en évaporant lentement les dissolutions dans une huile volatile ou dans le sulfure de carbone. L'une des manières les plus élégantes d'obtenir du phosphore cristallisé consiste à placer quelques fragments dans un tube où l'on fait le vide aussi complètement que possible et que l'on ferme à la lampe : peu à peu le phosphore se vaporise et va se condenser à l'état cristallisé dans les parties les plus froides du tube.

M. Blondlot fait cette expérience d'une manière très simple et sans faire le vide en chauffant légèrement du phosphore placé dans un matras fermé à la lampe. On

prend un matras dont on étire le col et où l'on introduit environ 2 grammes de phosphore amené à l'état de petits cylindres ; on ferme à la lampe : on attend 24 heures pour que l'oxygène soit complètement absorbé. On chauffe alors le matras dans un petit bain-marie, de manière à fondre le phosphore, et l'on maintient l'eau chaude en évitant absolument l'action de la lumière. Au bout de 2 ou 3 jours et déjà au bout de quelques heures, on a de petits cristaux très brillants, très-réfringents, appartenant au système cubique. Si on laisse arriver la lumière, même diffuse, ils passent au rouge grenat sans changer de forme.

Le phosphore est insoluble dans l'eau et l'alcool[1]. Il est soluble dans le sulfure de carbone, le chlorure de soufre, le trichlorure de phosphore, la benzine, le pétrole, l'éther, les huiles fixes et essentielles. Son dissolvant par excellence est le sulfure de carbone; ce liquide peut dissoudre jusqu'à vingt fois son poids de phosphore. La dissolution ainsi obtenue est dangereuse à manier, à cause de la facilité avec laquelle elle s'enflamme à l'air. En la versant sur une feuille de papier buvard, le papier prend feu dès que par l'évaporation le phosphore se trouve mis à nu.

Propriétés physiques du phosphore à l'état liquide : surfusion. — Le phosphore ordinaire fond à 44°,2 et sa chaleur latente de fusion est 5,400 (M. Desains). Le coefficient de dilatation du phosphore liquide est 0,000506 (H. Kopp).

Le phosphore ordinaire fondu peut être amené à l'état de poudre solide en l'introduisant dans un flacon contenant de l'eau chaude et l'agitant rapidement jusqu'à ce que l'eau soit refroidie : le phosphore se divise alors en gouttelettes qui se réduisent en poudre en prenant l'état solide. La même expérience réussit encore plus facilement en agitant le phosphore fondu avec une dissolution d'urée, avec de l'eau gommeuse ou avec certaines dissolutions salines.

Le phosphore éprouve facilement le phénomène de la surfusion quand on le laisse refroidir lentement. Il redevient alors brusquement solide au contact d'une parcelle solide de phosphore ordinaire et sous quelques autres influences; le contact du phosphore rouge ne fait pas cesser la surfusion. Toutes les fois que la solidification se produit, la température remonte à 44°, c'est-à-dire à celle de la fusion. L'expérience se fait dans un verre où l'on a fondu du phosphore dans de l'eau chaude : l'eau chaude est enlevée et remplacée plusieurs fois par de l'eau froide. Il n'est pas rare de voir le phosphore rester liquide pendant plusieurs minutes au milieu d'une eau où le thermomètre marque de 12 à 15°, et souvent moins. — Dans les expériences de M. Schroetter, du phosphore ordinaire obtenu par la transformation du phosphore rouge, c'est-à-dire rigoureusement pur, a pu rester liquide pendant *trente-six* jours à une température qui est souvent descendue dans l'intervalle jusqu'à 5° au-dessous de zéro (*Annales de chimie et de physique*, année 1848, tome XXIV, page 415). Ce même phénomène de surfusion s'observe lorsque le phosphore en dissolution concentrée dans le sulfure de carbone est mis en présence d'un réactif capable d'absorber complètement ce dissolvant, tel que de la potasse caustique imbibée d'alcool (M.-G. Lemoine, *Annales de chimie*

1. Des expériences contradictoires ont été publiées au sujet de l'action du phosphore sur l'alcool, car on n'y avait pas tenu compte de l'influence de l'air et de l'oxydation qui en résulte. (*M. Schacht, Jahresbericht für die Fortschritte der Chemie*, année 1880, p. 270.)

et de physique, année 1871, tome XXIV, p. 157.) Le phosphore chauffé avec de la potasse concentrée, puis lavé à l'eau, peut être conservé plusieurs mois à l'état liquide. (MM. Hourton et Thompson, *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIV, page 174.)

M. Gernez a fait une étude approfondie de la surfusion du phosphore en comparant ce phénomène à la sursaturation des dissolutions salines (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1866, tome LXIII, page 217). Ces états transitoires cessent tous deux par le contact d'une parcelle, même très-petite, du corps solide. Que l'on touche du phosphore resté liquide à 35° avec un fragment de phosphore ordinaire ou avec une baguette que l'on a seulement mise en contact avec ce phosphore : aussitôt la solidification commence au point touché et se propage très-rapidement dans toute la longueur du tube avec un dégagement de chaleur qui fait monter le thermomètre à 44°. Au contraire on peut toucher le liquide avec un corps solide étranger qui a la même température sans déterminer la solidification ; il est très remarquable que le phosphore rouge lui-même ne produise aucun effet. — Cependant il n'y a pas assimilation complète entre les phénomènes de sursaturation et de surfusion. Il est en effet une circonstance curieuse dans laquelle on peut provoquer la solidification du phosphore et où l'on ne déterminerait pas (en général du moins) la solidification d'une dissolution sursaturée : c'est lorsqu'on produit à l'intérieur du liquide une friction, soit de deux corps solides l'un contre l'autre, soit d'un corps solide contre la paroi du tube qui le contient. La solidification se produit toujours alors : elle commence aux points frottés et se propage immédiatement dans toute la masse. Cette action mécanique se manifeste aussi bien lorsque le corps frottant a été chauffé au sein du liquide et refroidi avec lui. Ainsi, que l'on enferme dans un tube du phosphore avec des fragments de verre, et qu'après avoir produit la fusion au bain-marie, on laisse refroidir : on observe alors le phénomène de la surfusion malgré la présence des fragments de verre, mais aussitôt que le tube est secoué, le phosphore devient immédiatement solide. Ce phénomène se produit aussi facilement lorsque la température est de 43° seulement que lorsqu'elle s'est abaissée à 32°. — Au contraire, la simple agitation du phosphore fondu, sans friction, ne suffit généralement pas pour le solidifier : on ferme à la lampe un tube à moitié rempli de phosphore fondu, et quand la température a été inférieure à 44°, on l'agite dans l'intérieur d'un bain-marie : on peut ainsi lui imprimer plus de mille secousses à diverses reprises et à des températures qui ont varié de 44° à 32° sans en provoquer la solidification ; au-dessous de cette limite de 32°, elle se produit toujours au bout de quelques secousses.

Pour expliquer la différence observée entre les phénomènes de surfusion et ceux de sursaturation, M. Gernez fait remarquer que dans les corps surfondus les molécules doivent être à des distances un peu différentes de celles qui les séparent lorsqu'elles sont à l'état solide; un abaissement de température, en les rapprochant très-peu, suffit pour déterminer alors la solidification. Or si deux corps solides sont frottés l'un contre l'autre au sein du liquide, ne pourrait-on pas admettre qu'ils en emprisonnent de petites quantités qui se trouvent brusquement soumises à une compression suffisante pour qu'il en résulte un rapprochement de molécules capable de provoquer la solidification en ce point, et par suite dans toute la masse liquide? Si la même cause ne produit pas la cristallisation des solutions sursaturées

ordinaires, cela peut tenir à ce que le sel étant dilué dans l'eau se trouve dans un état d'équilibre moins instable.

Propriétés physiques du phosphore à l'état de vapeur. — On admet généralement que le phosphore ordinaire entre en ébullition sous la pression habituelle, à la température de 290°, mais d'après MM. Pisati et de Franchis, c'est à 278°,5, pour la pression 762$^{\text{mill.}}$. Il est facilement volatil et entraînable par les liquides en ébullition, notamment par l'eau à 100°.

On ne peut pas distiller le phosphore sans des précautions toutes spéciales; car si sa vapeur rencontrait de l'air, il y aurait une inflammation d'où pourrait résulter une explosion des plus dangereuses. Il est donc nécessaire d'opérer dans un gaz inerte, hydrogène ou acide carbonique. On place une petite quantité de phosphore dans une cornue tubulée qui communique avec un ballon condenseur tubulé : le gaz se rend de là dans un verre rempli d'eau qui forme fermeture hydraulique. Lorsqu'on est parfaitement sûr que l'air de l'appareil a été chassé et remplacé par le gaz inerte, on chauffe la cornue avec précaution ; le phosphore distille rapidement.

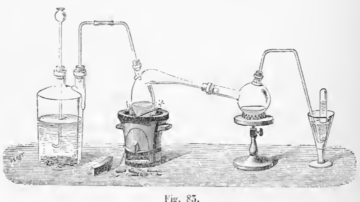


Fig. 83.

M. Schrœtter a fait quelques déterminations sur les températures d'ébullition du phosphore à des pressions inférieures à la pression atmosphérique (*Annales de chimie et de physique*, 5e série, tome XXIV, page 415). On doit, d'un autre côté, à M. Joubert les mesures des forces élastiques de la vapeur de phosphore à de basses températures (*Thèse de doctorat*, présentée à la Faculté des Sciences de Paris en juin 1874, page 25, et *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1874). Enfin, MM. Troost et Hautefeuille ont fait, à propos du phosphore rouge, quelques déterminations à des températures très-élevées. Nous réunissons en un seul tableau ces diverses données :

Température.	Forces élastiques correspondantes (en millimètres de mercure).	
440°	5700	(MM. Troost et Hautefeuille.)
360	2452	id.
278	762	(MM. Pisati et de Franchis.)
230	514	(M. Schrœtter.)

Températures.	Forces élastiques correspondantes (en millimètres de mercure).	
226	393	(M. Schrœtter.)
218	359	id.
209	359	id.
200	266	id.
180	204	id.
170	173	id.
165	120	id.
. . . . . .	. . . . . .	. . . . . .
40	0,50	(M. Joubert.)
35	0,39	id.
30	0,26	id.
25	0,18	id.
20	0,12	id.
15	0,08	id.
10	0,05	id.
5	0,03	id.

La *densité de vapeur* du phosphore paraîtrait au premier abord, d'après les analogies chimiques, devoir correspondre à deux volumes de vapeur comme celle de l'azote. En réalité, elle offre la même particularité que l'arsenic et correspond seulement à *un volume*. Les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ne laissent aucun doute à cet égard, puisqu'elles font voir que la densité de vapeur reste la même aux températures les plus élevées (*Annales de chimie et de physique*, année 1860, tome LVIII, page 257). En effet, la densité de vapeur du phosphore prise à 932°, température d'ébullition du zinc, est de 4,5[1]. A une température de 500° environ, M. Dumas avait trouvé 4,42 : à 515°, Mitscherlich avait eu 4,58. La densité de vapeur théorique correspondant à *un volume* est 4,3.

Dans les expériences de MM. H. Saint-Claire Deville et Troost, le phosphore était purifié avec un soin extrême par plusieurs distillations, puis introduit dans l'appareil après avoir traversé une longue colonne de chlorure de calcium fondu sur lequel il se desséchait. Le phosphore liquide était aspiré dans les ballons grâce à la diminution de pression du gaz azote pur qui les remplissait, produite par l'échauffement et le refroidissement alternatifs de leurs parois.

L'*indice de réfraction* de la vapeur de phosphore a été déterminé par M. Le Roux. Il résulte de ses expériences que le pouvoir réfringent $\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ de la vapeur de phosphore est sensiblement égal à celui de l'azote :

1. La température de 932°, au lieu de 1040°, pour la température d'ébullition du zinc, est celle qui résulte des dernières mesures citées par M. Troost (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XC, p. 770 et t. XCIV, p. 788), mais les conclusions sont indépendantes de la détermination absolue de la température.

	Indice de réfraction.	Densité.	Pouvoir réfringent $\frac{n^2-1}{d}$
Phosphore en vapeur. . .	1,00136	4,35	0,626
Azote.	1,00030	0,97	0,619

Le *spectre* du phosphore peut s'obtenir à l'aide de l'étincelle électrique, éclatant dans sa vapeur entre des électrodes d'aluminium: on a alors un spectre secondaire composé de raies peu nombreuses, situées dans le vert et l'orangé.

Avec la flamme de l'hydrogène, et dans les portions réductrices à température peu élevée, on observe de belles bandes, toujours dans la même région du spectre.

Cette coloration verte de la flamme de l'hydrogène est caractéristique du phosphore : elle a été signalée par MM. Christofle et Beilstein (*Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, tome III). On peut faire l'expérience soit en faisant passer de l'hydrogène pur sur des fragments de phosphore ordinaire, soit en ajoutant une trace de phosphore dans un appareil ordinaire de préparation de l'hydrogène. On donne au phénomène une grande netteté en refroidissant la flamme et en évitant la présence d'un excès de phosphore. M. Salet recommande le dispositif suivant (*Annales de chimie et de physique*, année 1873, t. XXVIII, page 56). Le gaz brûle au bout d'un tube de platine étroit, lequel est placé dans l'axe d'un tube de verre de sept à huit millimètres de diamètre, où l'on peut diriger un courant d'air assez rapide à l'aide d'un soufflet ou d'une trompe. Le tube de verre s'arrête à quelques millimètres au-dessus du tube de métal. Lorsqu'on établit le courant d'air, la flamme de l'hydrogène s'allonge et son noyau prend un vif éclat. On reconnaît alors au spectroscope plusieurs bandes, depuis l'orangé jusqu'au vert. Le refroidissement de la flamme augmente l'éclat relatif des bandes les moins réfrangibles.

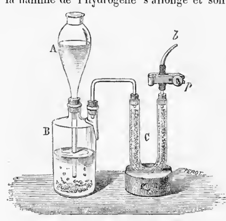


Fig. 84.

A, Allonge qui s'engage exactement dans le flacon B. C, tube à chlorure de calcium : *b*, bec à bout de platine relié au tube C par un tube de caoutchouc qui peut être fermé par une pince *p*. Lorsque l'hydrogène se dégage par la réaction du zinc sur l'acide sulfurique, on ferme la pince *p* : le gaz force le liquide à remonter dans l'allonge. Au bout de quelque temps, quand on juge que la quantité de gaz accumulée est assez considérable, on desserre la pince *p* et on enflamme le jet de gaz.

On a proposé d'employer ces caractères pour reconnaître le phosphore libre dans les cas d'empoisonnement. On introduit le liquide à essayer dans un appareil à hydrogène assez spacieux, et l'on fait arriver le gaz dans une solution étendue d'azotate d'argent qui donne un précipité de phosphure d'argent et d'argent métallique. Le précipité est alors introduit dans un appareil de Marsh légèrement modifié, comme l'indique la figure ci-contre. On enflamme le jet de gaz à l'extrémité du tube à chlorure de calcium. Si le liquide suspect renferme du phosphore ou de l'acide phosphoreux, la flamme prend une coloration vert-émeraude. Examinée au spectroscope, elle fait apparaître deux belles raies vertes à peu près de même intensité, et une troisième, plus faible, entre les deux précédentes.

Action de l'oxygène sur le phosphore. — L'union de 1 équivalent de phosphore ordinaire (31gr) solide à la température de 15° avec 5 équivalents d'oxygène gazeux (40gr) dégage 181 900 calories. Elle a lieu soit par une combustion lente, soit par une combustion vive. En raison de cette grande affinité pour l'oxygène, le phosphore doit toujours être conservé sous l'eau : on ne doit le couper que sous l'eau.

Le phosphore brûle dans l'air et surtout dans l'oxygène pur en produisant une température très élevée et une lumière si vive que les yeux ont peine à en supporter l'éclat; il se change alors en acide phosphorique. Cette combustion se fait ordinairement dans un ballon ou un bocal de 2 ou 3 litres de capacité, rempli d'oxygène; on y plonge un fil de fer attaché à un bouchon et supportant une coupelle dans laquelle on a mis un morceau de phosphore qu'on enflamme en le touchant avec un fer chaud ou avec une allumette.

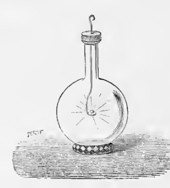


Fig. 85.

Il arrive rarement que le phosphore se convertisse complètement en acide phosphorique, alors même qu'il brûle dans l'oxygène pur et en excès; il se produit presque toujours une petite quantité de phosphore rouge qui est préservé de de l'action ultérieure de l'oxygène par une couche d'acide phosphorique qui le recouvre.

Cette même expérience de la combustion du phosphore peut s'effectuer sous l'eau. On place quelques morceaux de phosphore dans une éprouvette à pied contenant de l'eau; on fait arriver un courant d'oxygène, provenant par exemple d'une vessie que l'on comprime progressivement : le phosphore brûle avec le plus vif éclat.



Fig. 86.

Le phosphore, malgré son affinité pour l'oxygène, n'agit pas à la température ordinaire sur ce gaz lorsqu'il est pur et sec. Si l'on place un bâton de phosphore dans une cloche contenant de l'oxygène parfaitement pur et parfaitement sec, le phosphore se conserve sans agir sur l'oxygène lorsque la température ne dépasse pas 27°; mais si l'on diminue la pression ou qu'on introduise dans l'oxygène un gaz étranger, la combinaison se détermine bientôt et l'oxygène est absorbé par le phosphore avec rapidité.

Dans l'air froid et humide, le phosphore éprouve la combustion lente; il se répand des fumées blanches et il se forme de l'acide phosphoreux plus ou moins mêlé d'acide phosphorique, mais surtout un acide particulier, l'acide hypophosphorique (ancien acide phosphatique).

Dans l'air sec, la réaction s'arrête souvent par suite de la formation d'acide phos-

phoreux anhydre, mais à l'air humide l'acide phosphoreux, en se liquéfiant, abandonne le phosphore, de sorte que la réaction peut se poursuivre jusqu'au bout. La chaleur qui se développe par cette oxydation est ordinairement assez considérable pour déterminer au bout de quelque temps l'inflammation du phosphore. On hâte cette inflammation par toutes les dispositions qui empêchent la chaleur dégagée de se dissiper immédiatement en raison du refroidissement extérieur. C'est ce qui a lieu lorsque le phosphore est enveloppé d'un corps mauvais conducteur, tel que le coton. C'est ce qui se produit également lorsque le phosphore est très divisé : par exemple, lorsqu'on laisse évaporer sur une feuille de papier à filtre une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone.

Les fumées que l'on est habitué à voir accompagner la combustion du phosphore ne se produisent que si l'air est humide. Elles semblent être dues à la condensation de la vapeur d'eau par les acides phosphoreux et phosphorique qui prennent naissance.

M. Boussingault a constaté que les gaz combustibles tels que l'hydrogène et l'oxyde de carbone, qui sont mêlés à l'oxygène, disparaissent pendant la combustion lente du phosphore. (M. Boussingault, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LVIII, page 777.)

Divers chimistes ont montré très nettement que pendant l'oxydation lente du phosphore à l'air, il se produit de l'ozone. L'expérience que l'on fait ordinairement à ce sujet dans les cours est celle qu'a indiquée M. Schœnbein et que représente la figure ci-dessous.

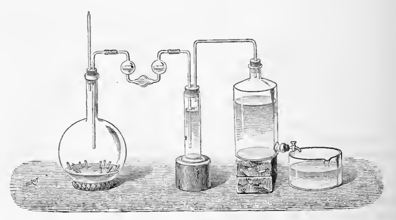


Fig. 87.

On laisse pendant plusieurs heures, à la température de 12° à 20°, dans un ballon de verre de 10 à 15 litres de capacité, un peu d'eau et des bâtons de phosphore d'un centimètre de diamètre, de manière que le phosphore plonge moitié dans l'air, moitié dans l'eau. On fait sortir l'air du ballon au moyen d'un aspirateur et on le fait passer d'abord dans un tube laveur, puis dans le réactif ozonoscopique, consistant en un mélange de dissolutions d'iodure de potassium et d'amidon. Il se manifeste une légère teinte bleue.

Phosphorescence. — Le phosphore placé dans l'air est lumineux dans l'obscurité, c'est même cette propriété qui lui a fait donner son nom (φῶς, lumière, φέρω, je porte). Des figures ou des lettres tracées avec le phosphore sur un tableau que l'on place dans l'obscurité paraissent lumineuses et sont, comme l'on dit, phosphorescentes. A la suite de recherches nombreuses et d'une discussion approfondie, il est aujourd'hui démontré, grâce surtout à M. Schrœtter, que *la phosphorescence est toujours corrélative de l'oxydation du phosphore.*

Le travail le plus récent sur ce sujet est celui de M. Joubert (*Thèse de doctorat*, présentée à la Faculté des sciences de Paris, 27 juin 1874 ; *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1874). En voici le résumé.

Dès 1797, deux mémoires, l'un de Berthollet, l'autre de Fourcroy et Vauquelin, avaient assigné à la phosphorescence du phosphore sa véritable cause, l'oxydation. Berthollet montrait que c'est bien l'oxygène que le phosphore enlève à l'air atmosphérique et qu'il ne laisse comme résidu que l'azote; que les phénomènes de l'oxydation et de la phosphorescence sont corélatifs ; que la phosphorescence cesse aussitôt que l'oxygène est complètement absorbé, qu'elle reparaît aussitôt qu'on ajoute de l'oxygène ; il signalait l'emploi du phosphore à froid comme un procédé eudiométrique supérieur à tous ceux qu'on avait employés jusque-là, et ayant surtout l'avantage de présenter, « par la cessation des lueurs, un indice certain de la fin de l'absorption ». (Berthollet, *Journal de l'École polytechnique*, 5e cahier, page 274, année 1797.) — Fourcroy et Vauquelin avaient déterminé les conditions exactes du phénomène de la phosphorescence. D'après eux, le phosphore luit et s'oxyde dans l'oxygène pur au-dessus de 27°,5 centigrades ; au-dessous, il se vaporise, mais sans luire et sans donner de produits acides. La phosphorescence n'est point due à la vaporisation du phosphore, elle est la conséquence de sa combustion et en est inséparable; dans l'azote, dans l'hydrogène purs, il n'y a pas de phosphorescence, bien qu'il y ait vaporisation. « Lorsque le phosphore luit dans le gaz azote où on le plonge, c'est qu'alors ce gaz est mêlé d'une petite portion de gaz oxygène, comme on le prouve sans réplique, en ajoutant seulement au gaz azoté, qui bien pur dissout le phosphore sans lumière, une petite quantité d'air vital qui le rend susceptible de faire luire le phosphore qu'on y introduit. (Fourcroy et Vauquelin, *Annales de chimie*, tome XXI, page 189, année 1797.)

Ce n'est qu'en 1843 que Berzélius vint, à tort, changer les opinions jusque-là admises sur ce sujet (*Lehrbuch der Chemie*, 5e édition, tome I, page 195.) Il attribue la phosphorescence non à l'oxydation, mais à la vaporisation du phosphore. Il s'appuie sur ce que le phosphore luit dans le vide barométrique, sur ce qu'il luit dans l'azote et l'hydrogène exempts d'oxygène, et enfin sur ce que l'oxydation du phosphore est accompagnée d'un dégagement de chaleur qui ne se manifeste pas dans les conditions ordinaires de la phosphorescence.

Ainsi, pour Berzélius, la cause unique de la phosphorescence est la vaporisation du phosphore : l'oxydation n'est qu'un phénomène secondaire; le phosphore luit tant qu'il se vaporise, c'est-à-dire tant que l'espace qui le renferme n'est pas saturé; s'il y a de l'oxygène, cette saturation n'est atteinte que lorsque l'oxy-

gène a disparu, la vapeur de phosphore étant absorbée au fur et à mesure de sa production. Quand, dans un espace donné, le phosphore a cessé de luire, on peut de nouveau le rendre lumineux soit en échauffant, soit en augmentant l'espace occupé par la vapeur, soit en provoquant de toute autre manière une vaporisation nouvelle.

L'autorité de Berzélius fit accepter cette manière de voir par la plupart des chimistes jusque dans ces dernières années. Mais aujourd'hui, on doit considérer comme tout à fait démontré que *la phosphorescence est due uniquement à l'oxydation du phosphore.*

M. Schrœtter a fait sur ce sujet, dès 1852, les expériences les plus précises (*Comptes rendus de l'Académie des sciences de Vienne*, année 1852, tome IX). Du phosphore placé sous la cloche de la machine pneumatique cesse de luire quelque temps après qu'on a fait le vide ; si l'on fait alors jouer les pistons, la cloche reste obscure, mais les deux cylindres de la pompe deviennent lumineux ; il y a donc vaporisation très-active du phosphore, mais il n'y a de phosphorescence que là où il y a de l'oxygène. M. Schrœtter montre en outre que le phosphore ne luit ni dans le vide barométrique, ni dans l'hydrogène pur, même quand on échauffe à 100° l'espace qui le contient.

Enfin il place du phosphore dans un courant d'hydrogène purifié avec soin par les procédés ordinaires et passant finalement sur une colonne de cuivre métallique. Le cuivre ne fut pas chauffé tout d'abord, et après six heures de dégagement, le phosphore continuait à luire. Aussitôt que le cuivre fut chauffé, la phosphorescence disparut ; elle reparaissait quand on laissait refroidir le cuivre, et les mêmes alternatives furent répétées un grand nombre de fois.

M. Joubert a confirmé ces résultats. Il a montré que le phosphore ne luit point dans le vide barométrique ; il peut y être fondu et volatilisé sans que la phosphorescence apparaisse. Le phosphore ne luit pas dans une atmosphère gazeuse ou dans un courant continu de gaz, complètement dépouillé d'oxygène ; il peut y être fondu et volatilisé sans qu'il y ait trace de phosphorescence. Si l'on a cru arriver quelquefois à des résultats contraires, cela tient à l'extrême difficulté d'obtenir des gaz absolument privés de toute trace d'air. Il faut pour cela des précautions toutes spéciales. Avec un appareil un peu compliqué, M. Joubert n'a pu réussir qu'en noyant dans l'eau tous les bouchons et tous les raccords, comme l'indique la figure ci-contre.

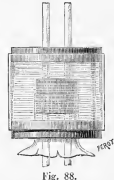


Fig. 88.

Quand on a un tube abducteur qui plonge dans le mercure, la rentrée de l'air se fait par ce tube d'une manière suffisante pour déterminer la phosphorescence, mais elle cesse en versant une couche d'eau ou d'huile qui empêche l'air de glisser entre le tube de verre et le mercure.

M. Müller démontre de la manière suivante que le phosphore ne luit pas dans une atmosphère gazeuse complètement privée d'oxygène (*Annales de Poggendorff*,

tome CXLI, page 95.) Une cornue ou une cloche courbe est remplie par un mélange de sulfate de fer et de potasse ; il se forme un précipité d'hydrate de protoxyde de fer qu'on réunit dans la panse ; l'ouverture de la cloche étant placée sur la cuve à eau, on y fait pénétrer le gaz que l'on veut examiner. Au contact du protoxyde de fer, il se dépouille des traces d'oxygène qu'il peut contenir, et un bâton de phosphore mis dans ce gaz ne donne pas la phosphorescence ; on la provoque, au contraire, en faisant rentrer la moindre bulle d'air ou d'oxygène.

M. Joubert a constaté pour le soufre et pour l'arsenic des phénomènes de phosphorescence analogues à ceux que présente le phosphore. Lorsqu'on chauffe vers 200° du soufre dans un tube à essai, le soufre reste obscur, mais au-dessus de lui s'élèvent des nuages lumineux. Si l'on chauffe le soufre jusqu'à l'ébullition dans un courant d'acide carbonique pur, il n'y a pas trace de phénomène lumineux. Il en est de même si l'on chauffe le soufre dans le vide de la pompe à mercure.

La phosphorescence du phosphore présente la particularité remarquable de n'être possible qu'entre certaines limites de composition du mélange. A une température donnée et par suite pour une tension donnée de la vapeur de phosphore, la combinaison n'a plus lieu, si la quantité d'oxygène ou, ce qui revient au même, si la pression de l'oxygène est trop grande ; elle n'a plus lieu non plus si cette pression devient trop petite.

La première partie de cette proposition trouve sa démonstration dans le fait bien connu de la non-phosphorescence du phosphore dans l'oxygène pur à la température et à la pression ordinaires, et de son apparition quand on vient à diminuer la pression de cet oxygène, celle de la vapeur de phosphore restant constante. Quant à la seconde partie, M. Joubert l'établit, entre autres, par l'expérience suivante.

Un tube de 20 millimètres de diamètre, fermé par un bout, et continué à l'autre par un tube de 5 millimètres de diamètre environ, renfermant un mince bâton de phosphore, est mis en communication avec la pompe à mercure et rempli d'oxygène. L'oxygène étant à la pression ordinaire, la phosphorescence est nulle ; au premier coup de pompe, elle apparaît sur toute la surface du bâton et s'étend à mesure que le vide s'opère. « A un certain moment, le tube tout entier est plein d'une vapeur brillante, de couleur laiteuse, mais la surface du bâton n'est plus aussi brillante, elle cesse même d'être lumineuse, et le nuage phosphorescent s'en écarte de plus en plus ; enfin le nuage lumineux abandonne les parties inférieures du tube, et s'élevant peu à peu, va se perdre dans le tube de caoutchouc qui le relie à la machine. Le tube était alors complètement obscur, mais l'appareil ne tenait pas parfaitement ; deux minutes après, le tube s'illumine tout d'un coup pendant quelques secondes, puis tout rentre dans l'obscurité ; deux minutes après, nouvelle apparition de lueurs, et toutes les deux minutes, avec une régularité admirable, la même succession de phénomènes se reproduisait. L'expérience a duré plus de trente-six heures ; le manomètre montait de $\frac{1}{5}$ de millimètre environ par heure. Or il est évident que l'air ne rentrait pas tout d'un coup, mais d'une manière continue ; seulement il fallait deux minutes environ pour qu'il s'accumulât la quantité d'oxygène nécessaire à l'inflammation. »

M. Joubert a déterminé rigoureusement pour chaque température la pression

supérieure à laquelle commence la phosphorescence; voici les résultats obtenus :

Température.	Pression observée. exprimée en millimètres de mercure.
1°4	355 millim.
3°0	387
4°4	408
5°0	428
6°0	460
8°9	519
9°5	538
11°5	580
14°2	650
18°0	740
19°2	760

On peut représenter cette relation par la formule empirique suivante, où t est la température, y la pression :

$$y = 320 + 23{,}19\, t.$$

On voit qu'à une température suffisamment élevée, la phosphorescence a lieu dans l'oxygène pur.

On admet généralement que lorsque du phosphore est placé dans un mélange d'oxygène ou d'un autre gaz sans action chimique sur lui, le gaz inerte n'a d'autre effet que de délayer l'oxygène, et que quelle que soit la composition du mélange, la phosphorescence a lieu au moment où l'oxygène y possède la pression à laquelle il faudrait le réduire s'il était pur, pour que la phosphorescence fût possible.

D'après les déterminations faites à ce sujet par M. Joubert, l'expérience ne vérifie cette manière de voir qu'avec une approximation souvent assez grossière.

Pour nous rendre compte des différences, représentons graphiquement les résultats obtenus en prenant pour ordonnées les pressions observées et pour abscisse les proportions de gaz inerte contenues dans le mélange. Ainsi l'abscisse *zéro* correspond à l'oxygène pur, l'abscisse x au mélange qui, sous un volume 1, contient x de gaz inerte et $1 - x$ d'oxygène. Si y est la pression observée relative au mélange x, la force élastique de l'oxygène dans le mélange est évidemment $y\,(1 - x)$; il est donc facile de déduire la courbe des pressions de l'oxygène de celle qui représente les pressions totales.

Supposons, comme nous l'indiquions tout à l'heure, que pour la production de la phosphorescence la force élastique propre à l'oxygène dans le mélange doive être exactement celle à laquelle il faudrait le réduire s'il était pur. Soient a cette force élastique et y celle du mélange qui contient x de gaz inerte : la force élastique de l'oxygène dans le mélange est $y\,(1 - x)$, et cette force élastique doit être constante et égale à a; on a donc l'équation :

$$y(1 - x) = a.$$

Ce serait là l'équation d'une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes l'axe des

x et la droite $x=1$. Cette hyperbole couperait l'axe des y en un point O où le coefficient angulaire de la tangente est a. Quant à la pression de l'oxygène dans le mélange, elle serait évidemment représentée par une parallèle OB à l'axe des x, menée à la distance $y=a$.

En fait, ce résultat ne se vérifie pour aucun gaz. Les pressions totales sont bien toujours représentées par des hyperboles équilatères; seulement ces hyperboles n'ont plus pour asymptote l'axe des x, mais une parallèle à cet axe. La pression de l'oxygène dans le mélange est bien représentée par une droite, mais cette droite n'est pas parallèle à l'axe des x; elle a toujours un coefficient angulaire négatif, et s'approche par suite de l'axe des x à mesure que x augmente ; ainsi, à mesure que la proportion de gaz inerte augmente, la pression propre à l'oxygène dans le mélange au moment où la phosphorescence commence se trouve diminuer.

Les courbes ci-dessous, que nous empruntons au travail de M. Joubert, donnent le détail des résultats auxquels il est arrivé. En voici, pour le cas particulier des mélanges d'azote et d'oxygène, l'expression numérique.

Proportion de gaz inerte dans le mélange.	Pression observée au moment de la phosphorescence.
x	y
0,000	670 millim.
0,050	685
0,200	730
0,293	790
0,450	945
0,500	1010
0,600	1129
0,700	1389
0,792	1895

La température était comprise entre 15 et 16 degrés.

TRACÉS GRAPHIQUES REPRÉSENTANT L'INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA PHOSPHORESCENCE DANS LES MÉLANGES GAZEUX CONTENANT DIFFÉRENTES PROPORTIONS DE GAZ INERTE.

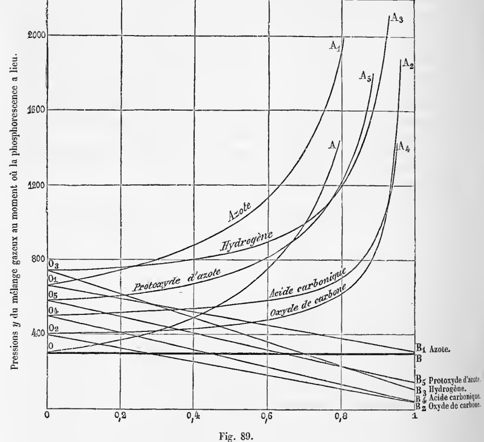


Fig. 89.
Proportions x de gaz inerte contenu dans le mélange gazeux.

L'abscisse x correspond au mélange qui, sous le volume 1, renferme x de gaz inerte et $(1-x)$ d'oxygène.
La courbe OA est l'hyperbole $y(1-x) = a$ qui représenterait le phénomène dans l'hypothèse où la phosphorescence aurait lieu lorsque l'oxygène a dans le mélange exactement la force élastique à laquelle il faudrait le réduire, s'il était pur, pour produire la phosphorescence.
Les autres courbes représentent les phénomènes réellement observés.
Les droites représentent les pressions propres à l'oxygène dans les mélanges gazeux : chacune d'elles a son ordonnée égale à $y(1-x)$.
La droite horizontale OB représente la pression propre à l'oxygène dans l'hypothèse indiquée plus haut, où le phénomène ne dépendrait pas de la nature du gaz inerte ajouté à l'oxygène.

La phosphorescence est entravée plus ou moins par un grand nombre de substances, parmi lesquelles on peut citer :

L'hydrogène sulfuré;

L'hydrogène phosphoré;

L'ammoniaque;

Le gaz oléfiant;

L'essence de térébenthine;

Le pétrole;
Le sulfure de carbone;
Les alcools et les éthers.

Les expériences faites à ce sujet sont dues principalement à Davy, Graham et Vogel.

D'après Graham, le phosphore ne s'enflamme pas même à 100 degrés dans de l'air mélangé de son volume d'hydrogène bicarboné : à la température ordinaire, il suffit de 1/450 de ce gaz pour empêcher la phosphorescence dans l'air à la pression ordinaire, mais dans l'air raréfié, il faut une proportion plus forte : le phosphore peut être chauffé à 100° dans un mélange d'air et de gaz oléfiant sans brûler.

Le chlore ajouté à l'air dans la proportion de $\frac{1}{25}$ empêche la phosphorescence. Il en est de même de l'hydrogène phosphoré, dans la proportion de un millième seulement (Graham). Une trace d'acide hypoazotique répandue dans l'air empêche la phosphorescence. Une goutte, à peine, de sulfure de carbone suffit pour empêcher le phosphore de luire dans un volume d'air de 20 centimètres cubes environ, soit à la température de 10°, soit même à la température de la fusion (Vogel).

L'explication détaillée de l'influence de ces substances si diverses n'a pas encore été donnée. Il est probable qu'elles n'agissent pas toutes de la même manière : les unes se combinent avec le phosphore; les autres sont des dissolvants du phosphore; d'autres peuvent s'oxyder en même temps que lui. On se heurte d'ailleurs à chaque instant dans ces recherches à la question de l'ozone.

M. Joubert a publié les observations suivantes sur le mode d'action de l'essence de térébenthine dont il rattache l'influence à son rôle de dissolvant du phosphore.

« Quand on plonge un bâton de phosphore dans un flacon saturé de la vapeur d'un de ces corps, une couche de liquide se condense immédiatement à la surface. Si on le retire au bout de quelques instants et qu'on l'examine dans l'obscurité, on constate que la couche liquide s'évapore, et sitôt qu'un des points est à découvert la phosphorescence se déclare dans le voisinage de ce point. La couche liquide persiste au contraire dans un espace saturé de vapeur, et elle reste la même quelle que soit la pression des gaz étrangers qui s'y trouvent. Le phosphore émet toujours de la vapeur; mais cette vapeur a une force élastique moindre que celle qu'elle aurait dans le vide ou dans un gaz inerte; elle est dans le même état que la vapeur d'eau en présence d'une dissolution concentrée de sel ou d'acide sulfurique; son état hygrométrique, si je puis m'exprimer ainsi, s'éloigne plus ou moins de l'unité. La tension du phosphore n'étant plus la même, il faut changer aussi celle de l'oxygène pour rester dans les limites de combustibilité et la réduire dans le même rapport, et l'expérience montre, en effet, qu'il suffit d'abaisser la pression pour faire reparaître la phosphorescence.

« Aussi, si l'on suspend un bâton de phosphore dans un ballon au fond duquel on a versé assez d'essence de térébenthine pour que l'espace en reste saturé, la phosphorescence apparaît dans l'air quand la pression n'est plus que de quelques centimètres. »

Action du phosphore sur les principaux corps simples. — Le phosphore réagit très-vivement non seulement sur l'oxygène, mais encore sur les principaux corps simples.

Avec le chlore, les quantités de chaleur dégagées par la combinaison sont :

$$\text{Ph} + \text{Cl}^3 = \text{Ph Cl}^3 \text{ liquide} \ldots \quad 75\,800 \text{ calories}$$
$$\text{Ph} + \text{Cl}^5 = \text{PhCl}^5 \quad \text{solide} \ldots \quad 107\,800$$

Ces quantités de chaleur, quoique moindres que dans le cas de l'oxygène (181 900 cal.), sont assez considérables pour que, plongé dans un flacon de chlore gazeux, le phosphore s'enflamme ; c'est une expérience de cours indiquée par la figure ci-contre.

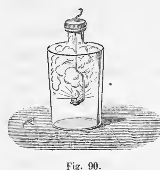


Fig. 90.

De même avec le brome, la combinaison se fait violemment. On peut la ralentir en prenant les deux corps à l'état de dissolution dans le sulfure de carbone : la dissolution rouge orangée que donne le brome est immédiatement décolorée ; c'est une jolie expérience de cours.

Avec l'iode, la combinaison se fait aussi très facilement.

Le soufre, mis en contact à une basse température avec le phosphore ordinaire, produit des sulfures liquides qui rappellent le phosphore par leur aspect et leurs propriétés. Si la température est supérieure à 100 degrés, il se produit une explosion extrêmement violente due à l'énorme chaleur dégagée : c'est une expérience très-dangereuse, qui ne doit être faite que sur des quantités extrêmement petites ; il se forme alors des sulfures qui sont relativement peu altérables à l'air.

L'azote et le carbone ne se combinent pas directement avec le phosphore.

La plupart des métaux se combinent au phosphore, à l'aide de la chaleur, pour donner des phosphures. Ceux-ci peuvent également s'obtenir par l'action du phosphore sur les oxydes métalliques à une température assez élevée.

Action du phosphore sur divers corps composés. — La plupart des réactions du phosphore résultent de sa grande affinité pour les corps simples et principalement pour l'oxygène.

L'eau est décomposée par le phosphore vers la température de 250 degrés en donnant de l'hydrogène phosphoré. Une réaction analogue peut, paraît-il, avoir lieu très-lentement sous l'influence de la lumière.

Les dissolutions alcalines, chauffées légèrement avec le phosphore[1], donnent de l'hydrogène phosphoré, et se changent en hypophosphites, phosphites ou phosphates. L'action de la potasse a déjà lieu lentement à la température ordinaire.

Avec de l'ammoniaque, en chauffant en tube scellé, on obtient aussi de l'hydrogène phosphoré, mais il se produit un dérivé ammoniacal particulier. Dans l'action

[1] D'après MM. Hourton et Thompson, le phosphore chauffé avec de la potasse concentrée, puis lavé à l'eau, peut se conserver pendant des mois entiers à l'état liquide. Soumis au refroidissement, il s'est solidifié à + 3°,3. Ce phosphore ne s'oxyde pas à l'air et ne luit pas dans l'obscurité. Lorsqu'il se solidifie, il se transforme en partie en phosphore ordinaire et en un phosphore pulvérulent et cristallin (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIV, page 174).

du phosphore sur l'ammoniaque à la température ordinaire, il se produit un corps noir que M. Blondlot considère comme un état particulier du phosphore amorphe (M. Blondlot, *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, t. II, p. 350).

L'acide azotique fumant attaque vivement le phosphore ordinaire à froid : avec l'acide ordinaire, l'attaque n'a lieu qu'en chauffant. Avec l'acide concentré, il se dégage du protoxyde d'azote et de l'azote; le phosphore passe à l'état d'acide phosphorique. Avec l'acide étendu, la réaction est plus régulière et l'acide azotique est ramené à l'état de bioxyde d'azote. Il se forme en outre, comme dans la dissolution des métaux par l'acide azotique étendu, une certaine quantité d'ammoniaque (Personne)[1].

L'acide sulfurique chauffé avec du phosphore est réduit à l'état d'acide sulfureux, et ce dernier lui-même peut être ramené à l'état d'hydrogène sulfuré.

L'acide phosphorique est réduit à 200 degrés par le phosphore : il se forme de l'acide hypophosphoreux (M. Oppenheim, *Bulletin de la Société chimique*, année 1864, tome I, page 163).

L'acide chlorhydrique chauffé en tube scellé vers 200° avec le phosphore dans de l'hydrogène phosphoré[1] (M. Oppenheim).

L'acide iodhydrique soit gazeux, soit même en dissolution concentrée, est absorbé par le phosphore ordinaire : il se produit du biiodure de phosphore et de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (M. Damoiseau, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 29 novembre 1880, page 883) :

$$5\,Ph + 8\,HI = 2\,(PhH^3, HI) + 3\,PhI^2.$$

Avec une dissolution d'acide iodhydrique, mais en présence d'un excès de phosphore, la réaction se modifie parce que l'eau intervient : on a de l'acide phosphoreux et de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré. L'acide bromhydrique peut donner de même le bromhydrate d'hydrogène phosphoré, mais seulement vers 100-120°.

Les carbonates alcalins sont décomposés par le phosphore vers le rouge : du *charbon* se trouve mis en liberté. Cette réaction est l'une de celles qui témoignent le mieux de la grande affinité du phosphore pour l'oxygène.

Le phosphore agit comme un réducteur énergique sur un grand nombre d'oxydes et de sels métalliques. Il précipite à l'état métallique de leurs dissolutions salines, l'or, le platine, le paladium, l'argent, le mercure, le cuivre (mais non le plomb).

En laissant séjourner des bâtons de phosphore dans une dissolution concentrée de sulfate de cuivre qu'on renouvelle après décoloration, M. Sidot a obtenu des tubes métalliques dont la surface extérieure est recouverte fréquemment de beaux cristaux de cuivre octaédrique. La gaine métallique est formée de phosphure de cuivre et de cuivre métallique. La solution renferme de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique. Tant que le phosphore agit sur le sel de cuivre, il n'y a aucun dégagement de gaz, mais lorsque tout le sel a disparu, il se dégage de l'hydrogène avec des traces seulement d'hydrogène phosphoré; l'eau renferme alors un peu d'acide phosphoreux. On peut préparer de grandes quantités de phosphure de cuivre, en faisant bouillir une solution concentrée de sulfate de cuivre avec du phosphore (M. Sidot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXXIV,

1. Voir sur ce sujet les considérations théoriques développées par M. Maumené, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1864, tome III.

page 1454, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1878, tome XXIX, page 43).

Action du phosphore ordinaire sur l'organisme. — Le phosphore ordinaire est l'un des poisons les plus violents que l'on connaisse. Il peut tuer à la dose de quelques centigrammes.

Les empoisonnements par le phosphore, très rares autrefois, sont devenus malheureusement très fréquents, et ce corps occupe le premier rang dans la statistique criminelle. L'emploi si commun des allumettes et de la pâte phosphorée contre les animaux nuisibles explique cet accroissement.

La marche de l'empoisonnement varie suivant la dose de phosphore et la manière dont il a été administré. Il agit sur le tube digestif et peut même en perforer les parois, mais il détermine aussi des perturbations dans les fonctions du système nerveux : on cite des empoisonnements par le phosphore où la mort n'est arrivée que sept à huit mois après les premiers accidents. L'action toxique du phosphore paraît due à son affinité si énergique pour l'oxygène ; il empêche l'hématose du sang en le privant d'oxygène. On sait que le phosphore rouge est sans action sur l'organisme : cette différence résulte bien probablement de ce qu'il est sans action sur l'oxygène du sang.

Personne a proposé contre l'empoisonnement par le phosphore l'emploi de l'essence de térébenthine (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LVIII, page 549). L'essence, en vertu de sa propre activité pour l'oxygène, enlèverait alors au phosphore la propriété de s'unir à l'oxygène du sang, de même qu'elle arrête son oxydation dans un espace limité d'air.

La vapeur de phosphore exerce une action énergique sur les os. On a remarqué que les os du nez des ouvriers, dans les fabriques de phosphore et d'allumettes, finissent par se carier et se ronger : il en est de même des dents. Il est donc indispensable dans les usines de prendre les plus grandes précautions pour mettre les ouvriers à l'abri des vapeurs de phosphore; ils doivent eux-mêmes chercher au moins à s'en préserver en maintenant un linge devant le nez et la bouche.

Les brûlures produites par le phosphore doivent encore être signalées comme l'un des accidents les plus graves produits par ce corps. L'acide phosphorique qui se forme par sa combustion agit vis-à-vis de la peau et les tissus comme un corrosif des plus énergiques. Pour combattre les brûlures par le phosphore, on lave la plaie avec de l'eau dans laquelle on a délayé de la magnésie : cette base sature l'acide phosphorique et l'empêche de corroder les tissus. A défaut de magnésie, on peut prendre la chaux : le liniment oléo-calcaire est souvent employé.

La recherche du phosphore libre dans les cas d'empoisonnement se fait par une méthode extrêmement sensible indiquée par Mitscherlich. Elle est fondée sur la propriété qu'a le phosphore de luire dans l'obscurité et d'être entraîné par la vapeur d'eau. Les matières suspectes sont introduites dans de l'eau qu'on distille; on opère dans une chambre aussi obscure que possible; s'il y a du phosphore, on constate des lueurs soit dans l'appareil distillatoire lui-même, soit au moins dans l'eau condensée en l'agitant au contact de l'air. On a soin d'ajouter aux matières suspectes avant la distillation un peu d'acide sulfurique, de manière à rendre la liqueur acide, car si la liqueur était ammoniacale, la phosphorescence ne se déclarerait pas. Cette

absence de lueurs a lieu également lorsque les vapeurs renferment de l'alcool, de la créosote, de la térébenthine ; mais comme l'éther et l'alcool passent très rapidement à la distillation, la phosphorescence apparaît bientôt ; au contraire, une addition de térébenthine l'empêche d'une manière continue, mais ce mélange ne se présente que rarement dans les analyses médico-légales. Pour éviter ces influences perturbatrices, on opère en général aujourd'hui dans un courant d'acide carbonique, et l'appareil prend alors la disposition indiquée ci-dessous.

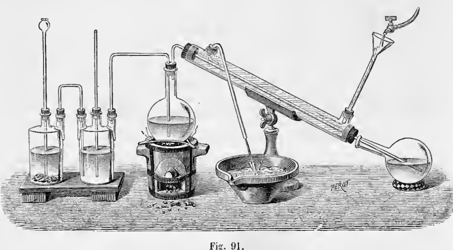


Fig. 91.

Le liquide recueilli dans la distillation, agité dans l'obscurité, paraît être en feu et il répand une odeur alliacée. Il contient un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique que l'on peut caractériser par leurs réactifs habituels.

Cette méthode est tellement sensible qu'avec le produit d'une allumette introduite dans 200 grammes d'aliments, on observe pendant vingt minutes au moins un anneau phosphorescent dans le tube réfrigérant. Lorsqu'on soumet à la distillation 150 grammes d'une matière qui contient seulement un cent-millième de phosphore, on peut réduire la liqueur aux deux cinquièmes sans que la phosphorescence cesse de se produire : ce phénomène dure plus d'une demi-heure. Si l'on interrompt la distillation et qu'on laisse les matières en contact dans le ballon pendant plusieurs semaines, on pourra observer la phosphorescence aussi complètement qu'auparavant, quand on recommencera la distillation.

PRÉPARATION DU PHOSPHORE DANS LES LABORATOIRES.

La préparation du phosphore ne se fait plus aujourd'hui dans les laboratoires qu'exceptionnellement et comme expérience de démonstration. Elle est fondée sur les mêmes principes que la fabrication industrielle.

On retire le phosphore du phosphate de chaux contenu dans les os : les os sont formés de carbonate de chaux, d'un phosphate de chaux tribasique et d'une substance organique qui sert à préparer la gélatine. Cette substance est détruite par

une calcination effectuée au contact de l'air : les os se changent ainsi en un corps blanc contenant environ 87 pour 100 de phosphate de chaux.

Ce phosphate est tribasique et insoluble dans l'eau : sa formule est $PhO^5,3CaO$; le charbon ne le réduit pas. Il est donc nécessaire de le transformer en phosphate acide $PhO^5,CaO,2HO$ qui est soluble dans l'eau et réductible par le charbon.

Cette opération préliminaire s'accomplit en traitant les os calcinés par de l'acide sulfurique ; le sulfate de chaux qui se produit est à peine soluble ; en reprenant par l'eau, on dissout donc le phosphate acide de chaux, et le sulfate de chaux se précipite :

$$PhO^5,3CaO + 2(SO^3,HO) = CaO,2HO,\ PhO^5 + 2(CaO,SO^3)$$

Le liquide obtenu est évaporé presque à siccité et mélangé intimement avec un quart de son poids de charbon de bois en poudre. Ce mélange de phosphate acide de chaux et de charbon étant desséché, puis chauffé au rouge, se transforme en oxyde de carbone et en phosphore qui se volatilise : le résidu est le phosphate bibasique de chaux $PhO^5,2CaO$, qui est indécomposable par le charbon[1] :

$$2(CaO,PhO^5) + 5C = 5CO + PhO^5,2CaO + Ph.$$

Cette réduction s'effectue dans une cornue de grès recouvert d'une couche d'un lut argileux très-réfractaire. On y adapte une allonge en cuivre qui la fait communiquer

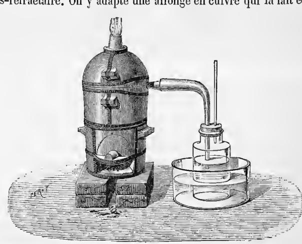


Fig. 92.

avec un grand bocal à moitié rempli d'eau et destiné à la condensation du phosphore : ce bocal porte un tube destiné à donner issue aux gaz. On chauffe au rouge vif pendant deux ou trois heures : il se dégage, outre l'oxyde de carbone, une petite

1. D'après d'autres chimistes, le résidu est le phosphate tribasique $PhO^5,3CaO$; l'équation de la réaction devient alors :

$$3(CaO,PhO^5) + 10C = 10CO + PhO^5,3CaO + 2Ph.$$

Nous adoptons ici la formule correspondant au phosphate bibasique d'après l'opinion de nos plus grands fabricants français.

Le résidu de phosphate bibasique est difficilement soluble dans les acides à cause de la température élevée à laquelle il a été soumis.

quantité d'hydrogène phosphoré provenant de l'action du phosphore sur l'humidité restante ; on trouve dans l'appareil de condensation quelques grammes de phosphore.

On voit que, dans la réaction ainsi conduite, on ne retire qu'une partie du phosphore contenu dans le phosphate. On peut augmenter le rendement en faisant intervenir la silice qui déplace l'acide phosphorique du pyrophosphate et lui permet d'être réduit par le charbon ; seulement pour que cette réaction, indiquée par M. Wœhler, soit complète, il faut une température extrêmement élevée.

M. Cary Montrand a proposé de faire passer un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de phosphate de chaux des os et de charbon (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XXXVIII, page 864). Il se forme alors du chlorure de calcium, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et du phosphore :

$$PhO^5,3CaO + 8C + 3HCl = 3CaCl + 8CO + Ph + 3H$$

Mais le phosphore ainsi produit est difficile à condenser, à cause de la grande quantité de gaz qui l'accompagnent ; de plus il exerce une action destructive sur les parois des cornues à la température très-élevée nécessaire à l'opération.

Le phosphore obtenu dans les expériences précédentes est très-impur, car il est en partie oxydé et contient un peu de charbon. On le purifiait autrefois en le faisant fondre et en le passant dans une peau de chamois sous l'eau et dans un appareil fermé. On peut le purifier par distillation.

Il ne reste plus ensuite qu'à mouler le phosphore pour lui donner la forme de bâtons sous laquelle il est livré au commerce. On obtient ces bâtons en fondant le phosphore dans l'eau chaude et en plongeant dans la substance fondue un tube de verre légèrement conique dans lequel on fait monter par aspiration le phosphore liquide : seulement cette opération exige de très grandes précautions. Le phosphore est retiré des tubes par une légère secousse. Pour éviter l'aspiration, on peut remplir avec du phosphore fondu des tubes de verre plongés dans l'eau tiède : on détache ensuite la substance en refroidissant avec de l'eau froide.

PHOSPHORE ROUGE.

Il existe plusieurs modifications allotropiques du phosphore, mais la plus remarquable et la seule que l'on trouve dans le commerce est celle qui s'obtient par l'action de la chaleur. Elle a été découverte, en 1845, par Schrœtter[1] ; on lui donne le nom de *phosphore rouge*. Quelquefois, mais à tort, on l'appelle phosphore amorphe. Il serait préférable de donner aux deux états allotropiques du phosphore, comme à ceux du soufre, les noms de phosphores soluble et insoluble.

Nature chimique du phosphore rouge. — On savait depuis longtemps que le

1. Il convient cependant de rappeler les observations faites en 1844 par M. E. Kopp, qui constata l'inaltérabilité du phosphore rouge à l'air et sa conversion en phosphore ordinaire par la distillation sèche, mais la nature chimique de ce corps n'était pas encore nettement établie, parce qu'il n'avait pas été obtenu pur : M. Kopp l'avait trouvé comme résidu dans la préparation de l'éther iodhydrique, faite en partant du phosphore ordinaire (E. Kopp, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1844, tome XVIII, p. 871).

phosphore exposé à l'action de la lumière se colore en rouge, même dans le vide ou dans un gaz inerte : Bœckmann avait fait cette observation dès 1800. Les opinions les plus variées avaient été émises sur ce sujet. Berzélius attribuait la coloration du phosphore en rouge à une modification allotropique : il avait cité à l'appui de cette opinion les découvertes relatives à l'existence de deux séries allotropiques de sulfures de phosphore. D'autres chimistes, Gmelin entre autres, considéraient le phosphore rouge comme un mélange de phosphore et d'oxyde de phosphore.

Schrœtter a eu l'honneur, en 1845, de démontrer rigoureusement que le phosphore rouge et le phosphore ordinaire renferment l'un et l'autre la même matière sans différer par la présence d'aucun corps étranger. Il a de plus fait voir que le phosphore rouge, qu'on n'avait produit jusque-là que par l'action de la lumière, peut s'obtenir très facilement par l'action de la chaleur. Le travail de Schroetter est un véritable modèle de précision. (*Mémoire de l'Académie des Sciences de Vienne*, année 1848; *Annales de Poggendorff*, année 1850, t. LXXXI; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1848, t. XXIV de la 3e série, p. 406).

I. — Il fallait tout d'abord démontrer que, dans l'action de la lumière sur le phosphore ordinaire, la présence de l'oxygène libre ou combiné ne joue aucun rôle essentiel.

A cet effet, on introduisit du phosphore parfaitement pur et blanc, et aussi sec que possible, dans un tube à boule qui fut mis en communication avec un appareil à acide carbonique. L'appareil fut préalablement balayé d'air et le gaz desséché par son passage à travers des tubes appropriés; le tube contenant le phosphore était en communication, par une de ses extrémités, avec un tube à chlorure de calcium; par l'autre extrémité, il communiquait avec un tube plongeant dans l'eau.

On fit passer le gaz sur le phosphore jusqu'à ce que les bulles qui s'échappaient de l'appareil fussent complètement absorbables par la potasse; le tube fut alors chauffé peu à peu jusqu'à une température supérieure à 100 degrés pour enlever toute l'humidité. Ce résultat obtenu, on fondit à la lampe l'extrémité du tube en communication avec l'appareil à gaz, puis également l'autre extrémité. Le phosphore ainsi desséché parfaitement, et privé de tout contact avec l'oxygène, fut exposé à la lumière. Il ne tarda pas à se colorer en rouge, et d'autant plus promptement que la lumière était plus intense. Au surplus, même à la lumière diffuse, à une température d'environ 14 degrés centigrades, l'action de la lumière ne s'exerçant qu'après son passage à travers une couche d'eau, on remarque que le phosphore se colore en rouge intense au bout de quelques jours. Il est facile de voir que le phosphore ne se colore pas dans toute sa masse, comme on l'a cru, mais il s'en détache des particules rouges à un état assez divisé. La même expérience réussit également en employant l'hydrogène ou l'azote purs au lieu de l'acide carbonique.

II. — C'est après cette première expérience que Schrœtter eut l'heureuse idée d'essayer de produire le phosphore rouge par l'action de la chaleur.

Le premier appareil dont il fit usage dans cette recherche consistait en une cornue en verre dur, où une boule avait été soufflée dans le col. On introduisit du phosphore sec à la fois dans la panse de la cornue et dans la boule soufflée;

l'extrémité du col de la cornue fut mise en communication avec un tube en verre courbé, dont la branche verticale avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. La partie du col de la cornue comprise entre le dôme et la boule soufflée contenait du chlorure de calcium. La tubulure était traversée par un thermomètre engagé dans un bouchon et dont le réservoir plongeait dans le phosphore. On chauffa d'abord le phosphore contenu dans la boule, de manière à l'allumer et à absorber ainsi tout l'oxygène contenu dans la cornue; pour dégager l'humidité que pouvait encore contenir le phosphore, on chauffa la panse juqu'à 100 degrés. En refroidissant, le mercure s'éleva dans le tube et s'y maintint à une hauteur stationnaire. Après avoir ainsi enlevé tout l'oxygène et toute l'humidité contenus dans l'appareil, on chauffa progressivement à une température plus élevée. Vers la température de 226 degrés, le phosphore prit bientôt la couleur d'un rouge carmin, qu'il acquiert par l'action de la lumière; il s'épaissit peu à peu, se fonça en couleur, et devint finalement tout à fait opaque. Cette transformation du phosphore n'est pas subite; elle est successive. On observe très distinctement qu'il se sépare une poussière rouge qui gagne le fond du vase et dont la quantité augmente ensuite rapidement en se distribuant uniformément dans toutes les parties de la masse. Lorsqu'on maintient le phosphore pendant quarante-huit ou soixante heures, sans interruption, à une température comprise entre 240° et 250°, il se dépose au fond du vase une couche solide plus ou moins épaisse de phosphore amorphe, tandis que la couche supérieure reste encore formée d'une certaine proportion de phosphore ordinaire, mêlée cependant d'une assez forte quantité de phosphore amorphe.

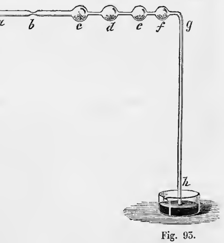


Fig. 93.

Cette découverte étant faite, Schroetter voulut établir qu'on peut, après avoir préparé le phosphore rouge sans l'intervention d'aucun corps étranger, revenir au phosphore ordinaire sans aucun changement de poids.

Pour faire cette démonstration, il fit souffler plusieurs boules dans un tube en verre dur, de manière à avoir l'appareil représenté ci-dessus :

« Dans la première boule *c*, on mit du phosphore bien desséché : l'extrémité *a* du tube fut mise en communication avec l'appareil dégageant de l'acide carbonique pur et sec; la branche *gh* du tube courbé avait la hauteur d'un baromètre et plongeait dans le mercure. On fit circuler de l'acide carbonique dans l'appareil jusqu'à ce que le gaz qui se dégageait en *h* fût complètement absorbable par la potasse caustique.

« Alors le phosphore fut chauffé un peu au-dessus de 100 degrés pour chasser les dernières traces d'humidité par le courant de gaz sec : c'est une précaution qu'il ne faut jamais négliger. Le tube se trouvant ainsi complètement desséché, on chauffa l'étranglement *b* du tube, et l'on ferma au chalumeau.

« Cela fait, on chauffa le phosphore à la température où il commence à se transformer et on le maintint longtemps à cette température. Il n'y eut ni absorption ni dégagement de gaz, et il ne s'en produisit pas davantage en forçant la température jusqu'à l'ébullition du phosphore, qui distilla de la première dans la seconde boule; le produit se condensa à l'état d'un liquide limpide, un peu jaunâtre, réfractant fortement la lumière, tandis que la partie rouge resta dans la première boule. Le phosphore de la boule *d* fut traité de la même manière, c'est-à-dire que l'on chassa la partie non transformée dans la boule *e* par sublimation; enfin, le même traitement fut renouvelé pour le phosphore de la boule *a*, de sorte qu'à la fin du traitement, les boules *c*, *d*, *e* contenaient seules le phosphore rouge, tandis que la boule *f* contenait seule le phosphore inaltéré.

« On recommença alors à chauffer la boule *c*; la température se trouvant suffisamment élevée, le phosphore rouge se volatilisa lui-même sans résidu, et se condensa dans la boule froide en gouttelettes limpides comme le phosphore ordinaire. On continua de la même manière avec les autres boules, de sorte que la totalité du phosphore se trouva ramené à son état initial en arrivant dans la dernière boule *f*. Après le refroidissement il n'y eut ni élévation, ni dépression de la colonne de mercure. Ainsi, le phosphore avait pu, dans une atmosphère inerte, passer de son état ordinaire au rouge, et de cette modification, revenir à son état primitif. La même expérience fut faite, avec le même résultat, en remplaçant l'acide carbonique par l'hydrogène ou par l'azote, l'un et l'autre soigneusement desséchés. »

En dernier lieu, Schrœtter répéta la même démonstration dans un tube plein d'hydrogène et scellé aux deux bouts. Le phosphore était desséché dans un tube, comme on le voit dans la figure ci-contre, au moyen d'un courant d'hydrogène. Le tube était ensuite scellé à la lampe en *a* et en *b*. Le phosphore en très-petite quantité chauffé dans ce tube devient rouge; en chauffant davantage, le phosphore rouge se volatilise et se condense à l'état de phosphore ordinaire, en inclinant convenablement l'appareil. Ainsi disposée, l'expérience peut trouver place dans un cours : il est difficile de citer un résultat plus saisissant à produire sous les yeux des assistants, comme exemple des modifications isomériques qu'un même corps peut présenter.

a b

Fig. 94.

Séparation du phosphore rouge et du phosphore ordinaire. — Pour arriver à produire le phosphore rouge en grande quantité et à étudier rigoureusement ses propriétés, il fallait pouvoir le séparer du phosphore ordinaire auquel il reste toujours plus ou moins mélangé dans les expériences précédentes. Schrœtter a d'abord effectué cette séparation avec de l'eau chaude qui, vers 50 ou 60°, fait fondre la plus grande partie du phosphore ordinaire. Il a essayé ensuite de recourir à la distillation. Cette opération réussit, mais le phosphore rouge que l'on obtient comme résidu est sous forme de croûtes qui adhèrent au verre et sont très-difficiles à détacher; d'autre part, on s'expose à en perdre en voulant le distiller, car le point d'ébullition du phosphore modifié est très voisin de la température qui détermine le retour du produit à l'état de phosphore ordinaire. La véritable séparation des

deux états allotropiques consiste dans l'emploi du *sulfure de carbone*, qui dissout le phosphore ordinaire sans dissoudre le phosphore rouge; la découverte de cette propriété singulière, en 1845, a été le point de départ du travail de Schrœtter il n'est peut-être pas inutile de rappeler qu'un peu auparavant, M. Charles Sainte-Claire Deville avait employé le même liquide pour l'étude des états allotropiques du soufre. La séparation est très facile lorsque le phosphore rouge est resté pulvérulent. Elle est au contraire assez pénible lorsque, par suite d'une température trop élevée ou trop prolongée, il est sous la forme de morceaux durs et cassants. Il faut alors, d'après Schrœtter, commencer par les pulvériser sous l'eau avant de les traiter par le sulfure de carbone. On sépare le phosphore rouge par le filtre, en ayant soin de maintenir celui-ci constamment plein de la dissolution, car, tant qu'il reste du phosphore en dissolution, on s'exposerait à ce que le produit divisé, abandonné à la surface du papier par l'évaporation, ne vînt à prendre feu. On évite cet inconvénient en lavant, sans interruption, avec du sulfure de carbone, jusqu'à ce que la liqueur filtrée, concentrée dans une capsule de platine, n'abandonne plus de dépôt de phosphore.

Schrœtter conseille, pour purifier complètement le phosphore rouge, de le faire bouillir avec une dissolution de potasse à 1,3 de densité; on le lave ensuite à l'eau, puis avec de l'eau aiguisée d'acide azotique, enfin de nouveau à l'eau pure. A la rigueur, on peut se dispenser du lavage à la potasse en prolongeant le lavage au sulfure de carbone, puis en se débarrassant de ce liquide par une évaporation dans un courant d'acide carbonique.

Depuis les recherches de Schrœtter, M. Nicklès a conseillé de faire la séparation des deux phosphores au moyen d'une dissolution de chlorure de calcium de 1,95 de densité : les densités des deux phosphores étant respectivement 2,1 et 1,84, le premier tombe au fond tandis que le second surnage. Comme il est difficile d'avoir une dissolution de chlorure de calcium aussi concentrée, on peut encore arroser la masse avec un peu de sulfure de carbone et ajouter une dissolution de chlorure de calcium ayant une densité seulement de 1,35 à 1,38 : la dissolution de phosphore ordinaire dans le sulfure de carbone vient nager à la surface du liquide (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLII, page 646). Mais la séparation est imparfaite, car de petites parcelles de phosphore ordinaire, collées à du phosphore rouge, sont entraînées avec lui.

On a proposé encore l'emploi d'une dissolution de bichromate de potasse additionnée d'acide sulfurique : en chauffant, le phosphore ordinaire se trouve presque seul attaqué.

Nous verrons plus tard que dans l'industrie, on effectue la séparation des deux phosphores exclusivement avec une dissolution de soude caustique, à la température de l'ébullition : seulement, on a soin auparavant de réduire sous l'eau les masses compactes de phosphore rouge à l'état de poudre très-fine.

Méthodes générales pour la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge. — La transformation du phosphore ordinaire peut s'obtenir par toutes les méthodes qui permettent en général de produire des variétés allotropiques des corps, et qu'on a appliquées notamment à l'oxygène et au soufre. Ainsi, on peut obtenir du phosphore rouge :

Par l'action de la chaleur;
Par l'action de la lumière;
Par l'action de l'électricité;
Par les actions chimiques.

I. — La *lumière* seule peut, à la température ordinaire, transformer le phosphore ordinaire, soit qu'on le prenne solide, soit qu'on le prenne dissous dans le sulfure de carbone. On a vu que c'est ainsi qu'avait été découvert le phosphore rouge, dès le commencement de ce siècle. On peut donner à ces expériences une forme qui permette de les répéter facilement dans un cours.

Pour opérer avec une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone, on filtre cette dissolution en la faisant arriver dans un tube que l'on ferme ensuite à la lampe. Si ce tube est exposé au soleil, il s'y forme bientôt un dépôt de phosphore insoluble. Un tube témoin, conservé à l'obscurité, reste absolument intact.

Pour opérer avec le phosphore solide, le moyen le plus simple consiste à introduire du phosphore solide et sec dans un tube où l'on fait arriver un courant d'acide carbonique; on scelle à la lampe les deux extrémités du tube; en le plongeant ensuite dans l'eau chaude, on fait fondre le phosphore de manière à tapisser presque toute la surface intérieure d'une couche très-mince et à peu près uniforme. On enveloppe alors de papier gris l'une des moitiés du tube; en portant à la lumière, on reconnaît, au bout de quelque temps, que la partie recouverte de papier n'a que peu ou point changé de teinte; la partie laissée à nu est devenue jaune et, si l'action de la lumière s'est prolongée, orangée et même rougeâtre. (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, page 184.)

Pour rendre l'expérience absolument rigoureuse, on peut introduire du phosphore bien sec dans un ballon que l'on ferme à la lampe après y avoir fait le vide pendant l'ébullition du phosphore vers la température de 160°. Ce ballon est laissé dans une pièce qui peut recevoir tous les jours la lumière solaire. La surface du phosphore, dans les parties exposées aux rayons lumineux, dévient d'abord légèrement rougeâtre, puis, peu à peu, très-foncée. Le ballon étant rigoureusement vide, cette modification ne peut être attribuée qu'à la lumière. (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, page 185.)

Dans l'action de la lumière sur le phosphore, ce sont les rayons violets et ultraviolets qui agissent avec le plus d'énergie (M. Vogel, *Annales de chimie et de physique*, tome LXXXV, p. 225). Déjà, en 1817, Nicéphore Niepce pensait à utiliser cette réaction pour fixer une image par la lumière (M. Chevreul, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1871, tome LXXIII, page 1018). M. Draper a réalisé cette idée en coulant le phosphore entre deux plaques de verre et exposant cette lame mince à l'action d'un spectre très-pur; le sulfure de carbone ou les autres dissolvants du phosphore ordinaire enlèvent ensuite la partie non impressionnée, et le phosphore insoluble reste sur le verre; on a pu obtenir ainsi des images photographiques de la partie la plus réfrangible du spectre, avec ses raies (*Bulletin de la Société de Photographie*, tome VIII, page 17). Plus récemment, M. Lallemand a soumis la même réaction à des observations analogues à celles qu'il a faites sur le soufre. La dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone est enfermée dans

un matras de verre scellé à la lampe, et l'on fait arriver sur elle des rayons solaires concentrés par une lentille de quartz ou de verre. Il se forme, au point où pénètre le filet lumineux, une tache jaune de phosphore insoluble, qui devient ensuite d'un rouge brun; mais l'action est moins vive qu'avec le soufre, et exige plus de temps. La lumière émergente renferme encore tous les rayons visibles, mais il y a un affaiblissement sensible dans le voisinage de la raie *H*; au delà de cette raie, on constate encore la présence des rayons chimiques les moins réfrangibles, mais après la raie *N* du spectre chimique, tous les rayons ont disparu. (M. Lallemand, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1870, tome LXX, page 182.)

II.—*L'électricité* peut opérer la transformation allotropique du phosphore, de même qu'elle change l'oxygène en ozone. L'expérience la plus nette qui ait été faite sur sur ce sujet est celle que M. Schrœtter a décrite en 1874, quelque temps seulement avant sa mort (*Journal de physique*, juillet 1875). On introduit dans un tube de Geissler de la vapeur de phosphore très-raréfiée, et on fait passer l'étincelle; les parois du vase se recouvrent d'une couche de phosphore insoluble. On obtient le même résultat en plaçant la vapeur de phosphore dans l'intervalle annulaire compris entre deux tubes concentriques, comme pour la production de l'ozone, et en faisant passer la décharge électrique par le tube intérieur seul, de manière que l'électricité n'agisse que par induction.

III. — *Certaines réactions chimiques* paraissent pouvoir produire également le phosphore rouge. L'expérience la plus curieuse faite dans ce sens est celle que l'on doit à M. Brodie (*Quarterly Journal of the Chemical Society*, volume V, page 289, et *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, année 1853, tome XXXIX, page 492). Elle peut se répéter dans un cours.

On fond du phosphore dans un ballon rempli d'acide carbonique et on maintient la température entre 160° et 200°[1]: on laisse tomber quelques fragments d'iode; il peut transformer jusqu'à quatre cents équivalents de phosphore. La réaction est immédiate et accompagnée d'un dégagement de chaleur. On obtient une masse dure, noire, demi-métallique, ayant une poussière rouge. La même expérience peut se faire en ajoutant de l'iode au phosphore fondu sous une couche d'acide chlorhydrique.

M. Hittorf a observé que le sélénium produit de même que l'iode, au-dessous de 200°, la transformation allotropique du phosphore. Le phénomène est exactement le même; seulement il est moins rapide (M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI, p. 353).

M. Brodie expliquait son expérience en admettant que, par le contact de l'iode, il se forme momentanément un iodure de phosphore renfermant le phosphore à l'état amorphe; en se décomposant immédiatement après s'être formé, celui-ci est mis en liberté et l'iode agit sur une nouvelle quantité de phosphore.

M. Hittorf a contesté cette explication, en se fondant sur l'expérience suivante. On dispose un tube de verre comme ci-dessous, en lui donnant la forme d'un baromètre à siphon raccourci dont le liquide est du phosphore fondu. La branche fermée

1. Dès 120° ou 130°, une poudre écarlate se dépose sur les parois du vase. Pour une température donnée, la quantité de phosphore transformé dépend, d'après M. Brodie, à la fois du temps et des proportions relatives de phosphore et d'iode.

est complètement remplie : la branche ouverte l'est jusqu'au tiers ; on élimine l'influence de l'air au moyen d'un courant d'acide carbonique sec. En chauffant le tube au bain d'huile jusqu'à 200° et en faisant tomber de l'iode, le phosphore contenu dans la branche ouverte se solidifie aussitôt en se changeant en phosphore rouge, mais dans l'autre branche il reste liquide et inaltéré. D'après M. Hittorf, la transformation serait due à une action de contact de l'iodure de phosphore qui se dissout dans le phosphore fondu : l'iodure de phosphore ayant une densité plus grande que celle du phosphore fondu, ne peut pas, dans l'expérience précédente, monter dans l'intérieur de la branche fermée et la transformation s'arrête dans la branche ouverte. S'il y avait successivement, comme l'admettait M. Brodie, formation et destruction de l'iodure de phosphore, la transformation se continuerait de bas en haut dans la branche fermée.

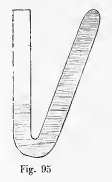


Fig. 95

On peut remarquer que la transformation du phosphore sous l'influence de l'iode se produit à une température de 160-200° qui n'est pas éloignée de celle de 200° où la transformation commence, quoique avec une lenteur infinie, sous l'influence seule de la chaleur. L'*action de présence* de l'iode a donc pour effet d'*accélérer* la transformation ; les actions de présence s'observent pour les transformations chimiques exothermiques, c'est-à-dire pour celles qui dégagent de la chaleur ; tel est le caractère de la formation du phosphore rouge.

On pouvait se demander si la mousse de platine, qui facilite tant de transformations exothermiques, n'agissait pas pour le phosphore comme le fait l'iode. Cependant, son influence est nulle ou à peine appréciable. (M.-G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, page 187.)

Woehler a indiqué encore la production de phosphore rouge dans la réaction du chlorure de soufre tombant goutte à goutte sur du phosphore fondu : on a du protochlorure de phosphore qui distille, du sulfure de phosphore qui se sublime, et du phosphore rouge qui reste (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, année 1855, tome XLIV, page 56). Il nous paraît probable que dans cette expérience la production de phosphore rouge est due simplement à la haute température développée dans l'intérieur de la masse par la réaction principale ; c'est pour la même raison qu'il se forme du phosphore rouge lorsque le phosphore ordinaire brûle dans l'oxygène, ainsi que dans plusieurs autres réactions énergiques.

IV. — *L'action de la chaleur* fournit, comme on sait, le moyen le plus commode de produire le phosphore rouge.

Dès 200°, le phosphore ordinaire commence à prendre une teinte légèrement jaune, semblable à celle que lui donne la première action de la lumière : la vapeur du phosphore que l'on fait bouillir sous de faibles pressions à cette même température est entièrement incolore. A mesure que la température est plus élevée, la transformation du phosphore devient plus marquée et plus prompte ; les teintes qui apparaissent peu à peu par la seule action de la lumière se produisent de plus en plus rapidement. Il est impossible de faire bouillir du phosphore à la pression ordinaire, c'est-à-dire vers 290°, sans obtenir une petite quantité de phosphore rouge.

Toutes les fois que le phosphore cesse d'être incolore et translucide, il se forme

une petite quantité de phosphore insoluble dans le sulfure de carbone. La couleur de cet état allotropique est extrêmement variable, depuis le jaune jusqu'au brun, en passant par l'orangé ou le rouge : ces variétés sont sans doute comparables à celles qui ont été signalées pour le soufre. (M.-G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, année 1871, tome XXIV, page 185.) Nous verrons bientôt que MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu des variétés très-distinctes de phosphore insoluble aux différentes températures s'élevant entre 360° et 580°.

Vers 260°, il faut plusieurs jours pour que la transformation du phosphore soit presque complète : en 8 heures, on n'a guère que 15 pour 100 de phosphore rouge.

Le phosphore rouge produit par l'effet prolongé d'une température de 230 à 290° a une certaine compacité. Schrœtter, en chauffant pendant huit jours entiers du phosphore ordinaire vers 260°, a obtenu du phosphore dur et compact, rappelant l'aspect de l'hématite ; c'est cette substance qui a servi à Regnault pour ses déterminations de chaleur spécifique (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXVIII). C'est sous ce même état qu'on obtient le phosphore rouge dans l'industrie : on le pulvérise sous l'eau après refroidissement.

Schrœtter, en cherchant à produire le phosphore rouge sous l'influence de la chaleur, avait évité l'emploi de températures supérieures à 260°, parce qu'il avait trouvé qu'à cette température le phosphore rouge se transforme de nouveau en phosphore incolore. Les expériences postérieures ont complété, à ce point de vue, les recherches de Schrœtter. Au delà de 290°, point d'ébullition du phosphore ordinaire, la transformation, il est vrai, n'est plus absolument complète, mais elle augmente de rapidité ; on ne peut plus l'effectuer qu'en vase clos ou à des pressions supérieures à 760 millimètres. Elle laisse toujours une certaine quantité de phosphore ordinaire, de même que l'hydrogène et l'oxygène se combinant au rouge blanc, laissent toujours une certaine tension de dissociation. Mais, en même temps, comme le phénomène est plus rapide, il devient possible de constater la chaleur dégagée par la transformation. (M. Hittorf.) Nous reviendrons tout à l'heure sur ce sujet.

Phosphore rouge cristallisé. — Schrœtter avait considéré le phosphore rouge comme ne pouvant pas cristalliser et l'avait nommé phosphore *amorphe ;* ses relations avec le phosphore ordinaire auraient été les mêmes « que celles du charbon amorphe avec le diamant ou le graphite[1] ». Cette manière de voir est inexacte et l'expression de phosphore amorphe doit être aujourd'hui absolument abandonnée.

C'est M. Hittorf qui le premier a obtenu le phosphore rouge à l'état cristallisé (*Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI, § 5). Il y est arrivé en chauffant le phosphore avec du plomb à la chaleur rouge, dans un tube vide d'air. Après le refroidissement, on trouve sur la surface du plomb de petits cristaux, sous forme de feuilles noires et d'un éclat métallique, qui sont composées de phosphore pur. Nous empruntons au mémoire de M. Hittorf les détails suivants sur cette remarquable expérience :

« Dans un large tube en verre difficilement fusible, fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, on fait passer un courant d'acide carbonique et l'on indroduit du phosphore ordinaire de manière à occuper environ un quart de l'espace intérieur. On remplit le reste du tube avec des morceaux de plomb ; on fait le vide avec une pompe

1. M. Mitscherlich n'avait jamais pu non plus obtenir de phosphore rouge cristallisé. (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI.)

de manière à enlever le gaz et l'humidité, et l'on ferme à la lampe. Comme la vapeur de phosphore prend des tensions considérables par suite de la température élevée que l'on emploie, on place le tube de verre dans l'axe d'un tube en fer aux extrémités duquel on peut visser des bouchons en fer; on remplit l'espace intermédiaire avec de la magnésie bien tassée. Le tube de fer employé avait 20 cent. de long et 6 de diamètre. On le chauffait au moyen de cinq brûleurs de Bunsen, en renforçant la flamme progressivement. La chaleur nécessaire était maintenue pendant 8 ou 10 heures.

« Après l'expérience, le phosphore apparaît à la surface du plomb en belles feuilles cristallines noires, ayant un vif éclat métallique et inaltérables à l'air. Ces feuilles atteignent souvent plusieurs lignes de longueur. Elles sont toujours très-minces; les plus minces ne sont pas noires, mais rouges. Très souvent, elles paraissent rayées transversalement dans le sens de la longueur et facilement clivables suivant ees raies. Ce sont des cristaux prismatiques juxtaposés. On n'a pas pu prendre de mesures cristallographiques. Le plomb, en se chargeant de phosphore, devient beaucoup moins fluide. Pour obtenir en grande quantité les feuilles cristallines, il est utile d'employer des morceaux de plomb qui aient déjà servi dans une expérience semblable. Quand la chaleur rouge n'est pas trop forte, ces morceaux ne fondent plus en un seul lingot, mais ils s'amollissent simplement en conservant leur forme, et ils offrent ainsi à la cristallisation une grande surface.

« Le phosphore distille de la partie inférieure du tube, qui est la plus chaude, jusqu'à la partie supérieure. Il est utile de tourner un peu le tube en fer, d'heure en heure, pendant qu'on le chauffe: de cette manière, on donne à toutes les parties la température maximum. Pour terminer, on laisse le tube dans sa dernière position pendant plusieurs heures. Si l'on ne tournait pas le tube comme on vient de le dire, le phosphore, qui commence par gagner la partie supérieure, resterait à l'état rouge et amorphe et ne viendrait pas en contact avec le plomb. Les cristaux les plus grands et les plus beaux se trouvent au milieu des intervalles des morceaux de plomb.

« Du reste, le plomb retient du phosphore cristallisé en quantité considérable, sans qu'on puisse le reconnaître quand on se contente de le couper. Ce phosphore peut être isolé en traitant le plomb à froid pendant plusieurs jours par de l'acide azotique faible, d'une densité de 1,1.

« On met les morceaux sur une capsule en porcelaine percée de trous et disposée à la surface de l'acide faible. Lê plomb est dissous plus rapidement que le phosphore. La dissolution d'azotate de plomb étant plus lourde, tombe au fond, et les cristaux de phosphore, devenant libres, y tombent également. Après avoir lavé par décantation, on les soumet pendant quelque temps à l'action de l'acide chlorhydrique bouillant et concentré; cet acide, indifférent pour le phosphore, enlève simplement l'oxyde de plomb adhérent et élimine encore un peu de plomb. On ne peut pas enlever absolument le plomb à ces cristaux; on y trouve toujours quelques traces de ce métal lorsqu'on les dissout dans l'acide azotique chaud et qu'après avoir étendu la dissolution, on la traite par l'hydrogène sulfuré.

« Les cristaux examinés au microscope ont l'aspect de petits rhomboèdres ayant des angles à peu près droits, de manière à se rapprocher du cube. Ils sont donc probablement isomorphes avec l'arsenic, l'antimoine et le bismuth. Malheureusement, on n'a pas pu jusqu'ici mesurer les angles. »

La densité de ce phosphore cristallisé que M. Hittorf appelle *phosphore métal*

lique, est de 2,34 à la température de 1,5. Elle conduit pour le phosphore à un volume atomique qui est le même que celui de l'arsenic :

Phosphore	31 : 2,34 = 13,25 (M. Hittorf)
Arsenic	75 : 5,67 = 13,25 (Herapath).

La conductibilité électrique de ce phosphore métallique est faible si on la compare à celle des métaux ordinaires; elle est au contraire déjà très grande si on la compare à celle du phosphore ordinaire, qui est un corps isolant.

Depuis M. Hittorf, MM. Troost et Hautefeuille ont produit de nouveau du phosphore rouge cristallisé, mais en opérant la transformation du phosphore ordinaire à une température de 580°. « A cette température, la plus élevée que nous ayons pu réaliser avec nos appareils, le phosphore rouge cristallise : quelquefois les cristaux d'un rouge rubis se développent dans le phosphore rouge d'aspect fondu et rappellent les géodes de quartz hyalin dans les agates; souvent le phosphore rouge moulé sur le tube de verre dans lequel se fait l'expérience, reste amorphe à la surface, tandis que son axe est sur toute la hauteur occupé par des cristaux très-déliés formant un feutrage divergent. » (*Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome II, page 156). MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé pour ce phosphore rouge cristallisé la densité 2,34; c'est exactement le nombre donné par M. Hittorf en 1865.

Relations thermiques entre les divers états allotropiques du phosphore. — Le phosphore rouge et le phosphore ordinaire fournissent l'exemple le plus remarquable que l'on puisse citer en chimie des différences d'états allotropiques d'un même corps simple. Comment peut-on expliquer un pareil fait? Comment peut-on concevoir que sans rien perdre ni rien gagner en poids, une substance puisse acquérir des propriétés si différentes? Pour prendre une idée juste de phénomènes si étranges, il faut faire intervenir l'étude, si importante aujourd'hui, des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques.

M. Favre nous a appris que le phosphore ordinaire, en se transformant en phosphore rouge, dégage par gramme 911 unités de chaleur; c'est un nombre énorme, eu égard à la chaleur spécifique du phosphore, qui est à peine de 0,2; si en effet ce dégagement de chaleur se produisait instantanément, il élèverait la température de la substance à un degré prodigieux (M. Favre, *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome XXIV, p. 241, et *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, année 1853). Ce résultat a été confirmé par les expériences les plus récentes, quoique la valeur numérique donnée par M. Favre doive être notablement modifiée. Le phosphore ordinaire, en se transformant en phosphore rouge cristallisé, la mieux définie des variétés de phosphore insoluble, dégage par gramme 619 calories, soit 19 200 calories pour l'équivalent 31 grammes [1].

Le dégagement de chaleur qui se produit dans la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge devient facilement observable lorsque cette transfor-

1. Ce nombre est donné d'après l'*Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot, t. I, p. 553, et comme conséquence des déterminations de MM. Troost et Hautefeuille.

mation est très rapide. Il suffit pour cela, comme l'a montré M. Hittorf, de chauffer le phosphore ordinaire sous pression, c'est-à-dire à une température supérieure à 290°, point d'ébullition à la pression habituelle. L'élévation de température devient alors considérable. (*Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI, § 3.)

M. Hittorf introduisait le phosphore dans un tube de verre fermé à la partie inférieure et mis en communication avec une pompe à air ; on enlève l'air et l'eau adhérente, puis on ferme à la lampe. En portant le tube, pendant quelques minutes seulement, à une température d'environ 300°, on trouve en le retirant une masse solide dure, d'un brun rouge, mêlée de quelques gouttes de phosphore incolore. Les tubes de verre doivent, surtout avec de grandes quantités de matière, avoir de fortes parois ; on peut opérer avec des vases en fer. — Pour constater dans ces conditions la chaleur dégagée par la transformation allotropique, M. Hittorf prend un matras épais en verre, et il y introduit 6 gr. de phosphore ; on fait le vide en chauffant l'appareil de manière à chasser l'humidité adhérente, et l'on fait rentrer de l'acide carbonique. On ôte alors le bouchon et on le remplace par un autre fortement attaché avec un fil métallique et livrant passage à un thermomètre qui, au moyen d'une disposition particulière, allait jusqu'à 380° (tube contenant de l'hydrogène comprimé). Le matras était chauffé au moyen d'une étuve formant bain d'air ; l'étuve étant à 295°, le thermomètre plongeant dans le phosphore s'éleva à 282°, puis à partir de cette température, il vint à monter si rapidement qu'en peu de minutes il avait atteint 370°. Un accident obligea alors de mettre fin à l'expérience.

Ces faits établissent donc que le phosphore ordinaire, en se changeant en phosphore rouge, perd quelque chose non pas de pondérable, mais de *mesurable*, une certaine quantité de chaleur. Ces deux états du phosphore diffèrent entre eux comme un corps solide et un corps liquide, par une certaine quantité de chaleur latente ; seulement elle est bien autrement considérable que pour les changements d'état purement physiques. En réalité, cette différence que nous constatons entre les deux états allotropiques du phosphore n'est pas autre que celle qui existe entre l'eau et le mélange de ses éléments gazeux : après la combustion de ce mélange, il ne renferme plus à proprement parler ni hydrogène, ni oxygène puisqu'au moment de la réaction il s'est dégagé une énorme quantité de chaleur. Dans la formation de l'eau, ce sont deux substances qui s'unissent pour former un corps plus fixe : dans la formation du phosphore rouge, ce sont en quelque sorte deux matières identiques.

Diverses variétés de phosphore insoluble. — Cette considération des chaleurs latentes est tellement celle qui explique le changement d'état chimique du phosphore, que c'est elle aussi qui caractérise les différentes variétés du phosphore insoluble. En approfondissant cette question, on reconnaît en effet que le phosphore insoluble n'est pas un corps unique, mais qu'on peut le rencontrer sous différentes variétés : c'est ce qui a lieu déjà pour les deux états du soufre[1].

On sait, par exemple, que dans les premiers moments où le phosphore ordinaire

1. Voir les considérations de M. Berthelot sur l'isomérie, *Essai de mécanique chimique*, t. Ier, page 547, et *Leçon sur l'isomérie*, professée à la Société chimique en 1863.

est frappé par la lumière, il se produit du phosphore insoluble, d'une couleur jaunâtre, qui peu à peu se change en phosphore rouge : c'est une première variété de phosphore insoluble.

Sous l'influence de la chaleur, on a de même plusieurs modifications successives. Entre 200 et 250° la petite quantité de phosphore insoluble qui se forme a seulement une teinte jaunâtre : c'est à une température plus élevée que la couleur rouge apparaît, et la teinte varie suivant la température. (M. G. Lemoine.)

MM. Troost et Hautefeuille ont montré que ces différentes variétés de phosphore insoluble diffèrent entre elles par une certaine quantité de chaleur latente. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 748, et *Annales de chimie et de physique*, année 1874, tome II, page 145.) Les chaleurs de combustion ont été déterminées au moyen du calorimètre à mercure, en attaquant la matière pulvérisée par une dissolution concentrée d'acide iodique.

Le phosphore rouge obtenu cristallisé à la température de 580° est une espèce chimique parfaitement définie. Il a pour densité à zéro 2,34 (nombre déjà obtenu par M. Hittorf). Il dégage, lorsqu'on l'oxyde complètement, 5272 calories par gramme, soit 163 432 calories pour l'équivalent 31 grammes[1].

Le phosphore rouge obtenu vers 580° sous forme de masse fondue, a une chaleur de combustion inférieure de 50 calories environ à celle du phosphore rouge cristallisé : sa densité n'a pas pu être déterminée.

Le phosphore rouge préparé à 500° a pour densité 2,293; sa chaleur de combustion est *supérieure* à celle de la variété cristallisée.

Le phosphore rouge obtenu en chauffant du phosphore ordinaire pendant 540 heures à 360° a pour densité 2.19 et sa chaleur de combustion est supérieure de 298 calories à celle du phosphore rouge cristallisé.

Le phosphore rouge obtenu en chauffant du phosphore ordinaire pendant 650 heures à 265° et débarrassé après refroidissement du phosphore ordinaire, est en masse d'un rouge magnifique, à cassure vitreuse, rappelant celle du réalgar par son éclat; sa densité est 2,148; sa chaleur de combustion est supérieure de 320 calories par gramme à celle du phosphore rouge cristallisé.

Le phosphore rouge ordinaire du commerce dégage jusqu'à 568 calories de plus que le phosphore rouge cristallisé.

Ainsi, le phosphore rouge préparé à des températures inférieures à 580°, perd une certaine quantité de chaleur lorsqu'on le chauffe assez fortement pour obtenir sa cristallisation. Au contraire, le phosphore rouge d'aspect fondu, préparé à 580° fixe une certaine quantité de chaleur en cristallisant[2].

Les variétés qui cessent d'être modifiées par une nouvelle chauffe d'un grand nombre d'heures à la même température peuvent passer les unes aux autres par nuances insensibles quand on les porte à une température plus élevée maintenue longtemps constante.

Propriétés physiques du phosphore rouge. — Le phosphore rouge paraît

1. On peut déduire de ces nombres la chaleur de transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, en prenant la différence des chaleurs d'oxydation des deux phosphores.

2. Ce résultat doit, ce nous semble, n'être accepté qu'avec quelque réserve.

ne pas fondre avant de se transformer en phosphore ordinaire; tout au moins, il est infusible jusque vers 580°.

Obtenu d'après le procédé de Schrœtter, à une température de 230° à 250°, il se présente sous la forme d'une poudre ténue sans structure cristalline, dont la couleur peut varier du rouge écarlate au rouge carmin foncé.

Sa densité, déterminée par Schrœtter à la température de 10°, est de 1,964, c'est-à-dire plus forte que celle du phosphore ordinaire.

Le phosphore rouge est insoluble dans presque tous les dissolvants : le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le protochlorure de phosphore. Cependant, l'essence de térébenthine et en général les liquides qui ont un point d'ébullition élevé en dissolvent à chaud une petite quantité.

La chaleur spécifique du phosphore rouge entre 15° et 98° est de 0,1698 (Regnault, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XXXVIII) ; le phosphore rouge employé dans ces déterminations était compact, à cassure vitreuse et conchoïde.

Tandis que le phosphore ordinaire est un poison violent, le phosphore rouge n'est aucunement vénéneux. (M. Bussy; M. de Vrij.)

Propriétés chimiques du phosphore rouge. — Le phosphore rouge présente les mêmes réactions que le phosphore ordinaire, mais leur énergie est infiniment moindre.

C'est surtout avec l'oxygène que cette différence est frappante. Le phosphore rouge n'est pas inflammable à l'air au-dessous de 260°, c'est-à-dire jusqu'aux températures où il commence à se transformer d'une manière un peu notable en phosphore ordinaire. Il ne répand aucune lueur dans l'obscurité à la température ordinaire. L'inoxydabilité du phosphore rouge n'est cependant pas absolue, car, lorsqu'on l'expose à l'air humide, il se mouille à la longue, à cause de la formation d'une petite quantité d'acides phosphoreux et phosphorique qui, comme on sait, sont extrêmement avides d'eau. M. Personne a démontré rigoureusement que cette légère oxydabilité est bien due au phosphore rouge lui-même, et non à une transformation très minime en phosphore ordinaire; en effet, des tubes scellés contenant du phosphore rouge parfaitement pur étant abandonnés pendant deux mois à une température de 25 à 30°, n'ont jamais donné la moindre trace de phosphore ordinaire et n'ont jamais présenté dans l'obscurité la moindre apparence de phosphorescence.

Avec le soufre, la réaction du phosphore rouge est infiniment moins violente que celle du phosphore ordinaire : elle s'accomplit à peu près à la même température, de 110° à 120°[1]. A la température ordinaire, le phosphore rouge ne réagit absolument pas sur le soufre ; il ne donne jamais les sulfures inférieurs jaunes et liquides qu'on obtient avec le phosphore ordinaire. (M. G. Lemoine.)

Le chlore agit sur le phosphore rouge à la température ordinaire, avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on place du phosphore rouge en paillettes dans une petite cornue tubulée et qu'on fait arriver un courant de chlore sec à froid, on voit le phosphore entrer en ignition au contact du gaz, mais sans production de flamme;

1. C'est par suite d'observations incomplètes et inexactes que Schrœtter avait dit : « Le phosphore amorphe ne se combine pas avec le soufre à la température de sa fusion, c'est-à-dire à 112° ; il y reste indissous, mais il se combine au soufre visqueux à la température d'environ 230°, sans phénomène bien apparent. » (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1848, t. XXIV, p. 413.) Cette assertion a été reproduite à tort dans presque tous les ouvrages classiques.

il brûle comme de l'amadou; l'ignition suit le jet de gaz. M. Personne, à qui est due cette expérience, n'a jamais pu observer la moindre trace de protochlorure, contrairement à ce qu'avait affirmé Schrœtter. Il se forme uniquement du perchlorure, ce qui se conçoit d'après le fait observé, c'est-à-dire par ce que l'action se concentre et semble s'épuiser sur un point, au contact même du chlore, avant de se propager aux portions voisines : le chlore se trouve ainsi toujours en excès par rapport au phosphore attaqué. — La dissolution aqueuse de chlore attaque le phosphore rouge: il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide chlorhydrique avec plus de rapidité qu'avec le phosphore ordinaire, ce qui tient probablement à l'état de division de la matière.

Le brome attaque le phosphore rouge à la température ordinaire : d'après Schrœtter, il y a production de lumière.

L'iode n'agit pas à la température ordinaire sur le phosphore rouge: si on les chauffe dans un gaz inerte après les avoir mélangés, il y a fusion de la masse, et la combinaison s'opère avec dégagement de lumière.

Chauffé avec de l'eau en tube scellé vers 170°, le phosphore rouge donne de l'hydrogène phosphoré et un mélange d'acides phosphoreux et hypophosphoreux. (M. A. Gautier, *Association française pour l'avancement des sciences*, session de Bordeaux, année 1872, page 405.)

Une dissolution de potasse caustique agit sur le phosphore rouge à peu près comme sur le phosphore ordinaire: il se dégage de l'hydrogène phosphoré qui, d'après Schrœtter, ne serait pas inflammable spontanément; l'action est d'autant plus rapide que la dissolution est plus concentrée. En même temps, le phosphore rouge divisé éprouve avant de disparaître une modification marquée dans sa couleur: il devient d'un brun assez foncé pour paraître noir.

La plupart des réactions oxydantes du phosphore se retrouvent pour le phosphore rouge, mais toutes choses étant égales d'ailleurs, elles sont amoindries.

L'acide azotique attaque le phosphore rouge avec effervescence et dégagement de vapeurs rutilantes: l'action paraît plus énergique qu'avec le phosphore ordinaire, sans doute à cause de l'état de division de la substance.

L'acide sulfurique, même concentré, n'agit pas sur le phosphore rouge à froid, mais à la température de l'ébullition, il l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux.

L'acide chromique, en dissolution concentrée, n'agit pas sur le phosphore rouge, même en faisant bouillir. Si l'on broie ensemble, dans un mortier, de l'acide chromique et du phosphore amorphe, l'oxydation a lieu avec inflammation, mais sans explosion. Si, au contraire, on chauffe le mélange à la température de la transformation du phosphore rouge, la réaction est des plus violentes,

Une dissolution de bichromate de potasse, à la température de l'ébullition, n'attaque pas le phosphore rouge, même après addition d'acide sulfurique. En chauffant la dissolution avec un mélange des deux phosphores, il y a réduction de l'acide chromique, et l'on obtient le phosphore rouge non attaqué à l'état de poudre très divisée; une très petite quantité de phosphore rouge seulement se trouve attaquée, et l'on peut obtenir le phosphore rouge isolé à raison de la facilité avec laquelle, dans ce cas, il entre en suspension dans la liqueur; il peut être à cet état lavé avec facilité.

Mêlé avec le chlorate de potasse, le phosphore amorphe détone avec force lorsqu'on broie la matière dans une capsule: il y a production de lumière. Lorsqu'on

chauffe simplement le mélange, la détonation est moins vive ; elle a lieu à la température de fusion du sel. Lorsqu'on verse de l'acide sulfurique dans de l'eau recouvrant un mélange de phosphore rouge et de chlorate de potasse, le phosphore s'attaque, mais sans production de lumière.

Le peroxyde de manganèse, broyé avec le phosphore amorphe, ne s'allume pas ; en chauffant, il y a combustion avec lumière, mais sans explosion.

L'oxyde de plomb, extrait de son hydrate par une légère élévation de température, brûle le phosphore avec une faible décrépitation, lorsqu'on triture le mélange ou lorsqu'on le chauffe. La combustion est moins vive lorsqu'on emploie la litharge; avec le minium, la combustion a lieu faiblement, soit par la trituration, soit par la chaleur.

L'oxyde puce de plomb, broyé avec le phosphore amorphe, l'oxyde avec production de flamme et avec une légère détonation; si l'on chauffe, il se produit une explosion violente.

L'oxyde d'argent brûle le phosphore rouge lorsqu'on le chauffe, sans qu'il y ait explosion.

L'oxyde de cuivre n'agit pas sur la matière lorsqu'on se contente de broyer; à chaud, il y a combustion, mais sans détonation.

L'oxyde de mercure détermine la combustion sans bruit, et seulement partiellement, au contact des parties frottées ; si l'on chauffe, il y a combustion, mais pas de détonation.

On peut broyer le phosphore rouge avec du sucre ou avec des substances organiques analogues, sans lui faire éprouver d'altération bien appréciable.

Le phosphore rouge, d'après Schrœtter, ne précipiterait aucun métal de sa dissolution. Cependant, d'après M. Personne, l'azotate d'argent est réduit soit à froid, soit à chaud, par le phosphore rouge, mais un peu plus lentement que par le phosphore ordinaire.

PHOSPHORE BLANC.

Le phosphore ordinaire conservé sous l'eau à la lumière diffuse se recouvre d'une pellicule blanche opaque dont la densité à 15° est 1,515.

Le phosphore blanc luit dans l'obscurité et répand la même odeur que le phosphore ordinaire : sous l'action de la lumière, il rougit plus vite que le phosphore ordinaire.

Nous ne croyons pas que ce *phosphore blanc* puisse être considéré comme un état allotropique distinct du phosphore : nous le regardons comme provenant d'une altération du phosphore de même ordre que celles qui ont été étudiées jusqu'ici ; sous l'influence de la lumière ou par l'action oxydante de l'air, il se produit à la surface du phosphore une petite quantité de phosphore insoluble qui est d'abord blanc et qui deviendrait successivement jaune et rouge en prolongeant l'exposition à la lumière.

Pelouze considérait le phosphore blanc comme une combinaison de phosphore et d'eau analogue à l'hydrate de chlore (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, année 1852, tome L, page 89). Mais dans ses expériences le phosphore blanc n'était desséché que d'une manière très imparfaite : il trouvait par la fusion une perte de poids de 12 %, tandis que Marchand, en opérant la dessiccation sur de l'acide sulfurique, trouvait seulement 0,4 à 0,7 pour 100. (Marchand, *Journal für praktische Chemie*, tome XX, page 506.)

Henri Rose fit voir que cette eau n'était qu'interposée : d'après lui (*Annales de Poggendorff*, tome XXVII, page 563), le phosphore blanc se transformerait de nouveau en phosphore ordinaire par la fusion sans perte de poids : ce ne serait donc pas un hydrate, comme on l'a cru, mais du phosphore pur dans un état d'agrégation particulier : peut-être y aurait-il là une structure demi-cristalline analogue à celle qui rend le phosphore opaque.

Cagniard-Latour a observé que le phosphore n'éprouve pas cette transformation lorsqu'on le conserve en tube scellé dans de l'eau privée d'air : c'est donc surtout l'action de l'air qui intervient, mais la lumière exerce aussi une influence, car le phosphore conserve sa transparence dans l'obscurité.

Les dernières expériences faites sur le phosphore blanc sont dues à M. E. Baudrimont (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXI, page 857 ; *Journal de Pharmacie*, 4e série, tome III, page 17 ; *Bulletin de la Société chimique*, année 1866, tome V, page 206). Il démontre que ce n'est ni un hydrate, ni un état allotropique spécial du phosphore ordinaire : il n'est pas dû non plus à un passage de l'état amorphe à l'état cristallisé. Il le considère comme du phosphore ordinaire irrégulièrement corrodé à sa surface et dépoli, pour ainsi dire, par l'action comburante de l'air dissous dans l'eau ; cette combustion lente serait accélérée par la lumière diffuse et cesserait dès qu'il n'y aurait plus d'oxygène en dissolution dans l'eau.

PHOSPHORE NOIR.

D'après Thenard, le phosphore ordinaire, exposé à la température de 70° et refroidi brusquement, se transforme en une masse opaque noire qui, par une nouvelle fusion et un refroidissement lent, reproduit le phosphore ordinaire. Cette expérience a donné lieu à beaucoup de discussions. Il nous paraît probable que la couleur noire qui seule distingue cette variété du phosphore ordinaire, *est due à la présence de traces d'un corps étranger*, consistant soit en phosphures métalliques, soit en phosphore rouge.

Thenard, ayant obtenu cette modification après avoir distillé le même phosphore un très-grand nombre de fois, avait émis l'opinion qu'elle ne se produit qu'avec du phosphore parfaitement pur.

M. Blondlot était arrivé en 1865 à des conclusions à peu près analogues à celles de Thenard. Il obtenait le phosphore noir en purifiant d'abord le phosphore ordinaire par plusieurs distillations successives, puis exposant le produit obtenu au soleil et distillant de nouveau. Le phosphore, recueilli dans un ballon refroidi très-lentement, se solidifie en une masse blanche qui passe subitement au noir lorsque la température n'est plus qu'à + 5° ou + 6°. (M. Blondlot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LX, page 830, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome V, page 415.)

En 1870, le même auteur, ayant de nouveau étudié la question, est arrivé à des résultats bien différents. Il établit : 1° que le phosphore noir est du phosphore ordinaire qui doit sa couleur à la dissémination dans sa masse d'une sorte de *pigmentum* excessivement ténu; 2° qu'il est toujours facile de l'obtenir en distil-

lant, ou même en maintenant longtemps à l'état de fusion du phosphore ordinaire en présence du mercure ou de ses composés, qui produisent ce *pigmentum*. Ainsi on obtient le phosphore noir en chauffant sous l'eau à 100°, pendant quelques heures, du phosphore ordinaire avec une trace de mercure : on isole la matière colorante avec le sulfure de carbone. Mais il est assez curieux de remarquer que lorsque le phosphore noir a été distillé un certain nombre de fois, le pigment ne révèle plus de mercure (recherché simplement au moyen d'une lame de cuivre), sans que le phosphore cesse de devenir noir par le refroidissement. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXX, page 856, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, tome XIV, page 196.)

M. Ritter considère l'arsenic comme étant le corps étranger qui donne le plus souvent au phosphore la propriété de devenir noir. On obtient toujours du phosphore noir en suivant le procédé indiqué par Thenard lorsque le phosphore du commerce est arsenical, ce qui est très fréquent. Le composé noir, isolé par le sulfure de carbone, est un phosphure d'arsenic, As^2Ph. En décantant le sulfure de carbone qui a dissous le phosphore noir, on sépare le précipité noir qui met un certain temps à se déposer et l'on obtient par l'évaporation dans un courant d'acide carbonique du phosphore un peu laiteux qui ne noircit plus par la trempe. (M. E. Ritter, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LVXXIII, page 192, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXI, page 151.) D'autres métaux, le cuivre par exemple à l'état de sous-chlorure de cuivre, pourraient produire le même effet.

D'après M. Blondlot, ce ne serait pas l'arsenic qui déterminerait la production du phosphore noir : seulement il ne mettrait pas obstacle à sa formation; le mercure seul en serait la cause déterminante. (M. Blondlot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 1130, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXII, page 157.)

M. Paul Thenard a cherché à résumer cette discussion en admettant qu'il y a en réalité deux sortes de phosphore noir : dans l'une, la modification est due à la présence de métaux étrangers ; dans l'autre, elle se produit lorsque le phosphore est rigoureusement pur, et alors elle pourrait être due au mélange de quelques traces de phosphore amorphe.

C'est ainsi qu'on produit du phosphore noir en mettant du phosphore ordinaire au contact d'un sel de cuivre; seulement ce corps, maintenu en fusion pendant une heure et demie environ, laisse déposer du phosphure de cuivre, et, en passant dans une peau de chamois, il redevient tout à fait transparent et d'une teinte légèrement ambrée.

D'un autre côté, en prenant du phosphore tel qu'il est livré par les fabricants et le distillant huit à neuf fois dans un appareil en verre qui n'a jamais servi, on obtient, en hâtant le refroidissement, un phosphore brun qui, après quatre nouvelles distillations, devient tout à fait noir et reste tel même après de nombreuses fusions. Traité par l'acide azotique, ce phosphore noir donne un acide phosphorique qui ne prend aucune teinte par l'hydrogène sulfuré, tandis qu'avec l'autre espèce de phosphore noir, on a un précipité noir très-net indiquant la présence d'un métal.

« Ne peut-on pas supposer, ajoute M. Paul Thenard, que le véritable phosphore

noir devait sa couleur à quelques traces de phosphore amorphe qui, après avoir été entraîné dans la distillation, se maintiendrait en dissolution dans le phosphore ordinaire, tant que celui-ci serait en fusion, pour s'en séparer au moment de la solidification, et colorer alors la masse en brun si intense qu'elle semblerait noire? — S'il en était ainsi, la nécessité de ces distillations répétées s'expliquerait : il faudrait attendre du hasard celle qui, réunissant les circonstances favorables, produirait le phénomène[1]. » (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 1151.)

Tout récemment, la production du phosphore noir a été le sujet de quelques observations nouvelles (M. Paul Thenard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 28 août 1882, page 409; — M. Maumené, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 9 octobre 1882, page 650). — M. Paul Thenard a obtenu, par hasard, en moulant des baguettes de phosphore ordinaire, du phosphore noir teinté dans toute la masse : traité par le sulfure de carbone, il ne laissait que des traces non dissoutes de couleur jaune serin très clair : il devenait blanc par la fusion et restait blanc par un refroidissement brusque : en ménageant la surfusion, il redevenait noir au contact du phosphore blanc ou noir. — D'après M. Maumené, la production du phosphore noir a lieu presque toujours pour les premières gouttes de phosphore qui distillent dans un courant d'hydrogène (préparé par le zinc et l'acide sulfurique) : les gouttes suivantes restent incolores.

LOIS DES TRANSFORMATIONS ALLOTROPIQUES DU PHOSPHORE

La transformation des deux états allotropiques du phosphore sous l'influence de la chaleur est caractérisée par une réciprocité bien remarquable. C'est ce qui résulte déjà des faits cités plus haut. Mais on peut le montrer d'une manière encore plus frappante en prenant deux ballons semblables et scellés à la lampe où l'on a introduit des poids égaux de phosphore, phosphore ordinaire dans l'un, phosphore rouge dans l'autre : si l'on chauffe ces deux ballons pendant le même temps à une température supérieure à 300°, on constatera que le phosphore rouge a donné une certaine quantité de phosphore ordinaire et que le phosphore ordinaire a donné une certaine quantité de phosphore rouge.

Les lois de cette transformation allotropique sont aujourd'hui bien connues, et elles sont analogues à celles de la dissociation. C'est ce qui a été établi dans l'introduction de l'*Encyclopédie chimique* (tome Ier, 2e fascicule, page 69), dans la partie intitulée *Équilibres chimiques*. Nous croyons cependant utile de revenir ici sur cette question, en nous attachant spécialement au point de vue expérimental, afin de compléter l'histoire du phosphore.

Les lois numériques de la transformation allotropique du phosphore ont été étudiées successivement : par M. Hittorf, dont les conclusions étaient erronées, quoique ses déterminations fussent exactes; par M. G. Lemoine; enfin, par MM. Troost et Hautefeuille[2].

1. En distillant le phosphore ordinaire à la pression habituelle, il se produit toujours un peu de phosphore insoluble qui reste comme résidu, mais dont quelques traces peuvent sans doute être entraînées par la vapeur qui distille (M. G. Lemoine).

2. M. Hittorf, *Annales de Poggendorf*, tome CXXVI, année 1865; M. G. Lemoine, *Annales de*

Les expériences de MM. Troost et Hautefeuille ont confirmé et étendu celles de M. G. Lemoine.

Procédés d'expérience. — Dans toutes les expériences de ce genre, il faut introduire dans un vase vide d'air et qui sera scellé à la lampe un poids connu de phosphore *absolument débarrassé de toute trace d'humidité :* on doit ensuite le chauffer à une température qui puisse être maintenue constante pendant un temps très long ; enfin, il faut séparer quantitativement les deux phosphores.

I. — M. Hittorf se servait de petits tubes de verre de 20 centimètres cubes environ, munis d'une ampoule, et dont la capacité exacte était déterminée après l'expérience en pesant l'eau dont on les remplissait. Dans ces tubes, on introduisait le phosphore : on enlevait l'air au moyen d'une pompe à mercure de Geissler : on fermait à la lampe. Les tubes étaient ensuite plongés dans une enceinte à température constante, en les soutenant avec un fil métallique. L'expérience faite, on recueillait le phosphore ordinaire dans l'ampoule ménagée à la partie supérieure du tube, en ayant soin de la tenir froide pendant que la portion cylindrique était chauffée à 200° : on détachait alors l'ampoule et on pesait chaque partie.

Fig. 96.

Les températures constantes nécessaires à chaque expérience étaient produites au moyen de l'ébullition de substances convenablement choisies, placées dans des tubes de verre assez minces de la dimension d'éprouvettes à air, et chauffés directement avec la flamme du gaz d'éclairage. On obtenait ainsi les températures suivantes :

	Température d'ébullition.
Acide benzoïque hydraté	255°
Chlorure de mercure	307°
Bromure de mercure	324°
Iodure de mercure	358°
Soufre	447°
Pentasulfure de phosphore	530°

Dans le cas du sulfure de phosphore, on empêchait l'arrivée de l'air en faisant arriver un courant d'acide carbonique.

Plusieurs déterminations ont été faites également en faisant bouillir du soufre à des pressions inférieures à celles de l'atmosphère : les tables de Regnault permettent de relier alors la température à la pression. Dans ce cas, le tube contenant le soufre était muni à sa partie supérieure d'un bon bouchon traversé par un petit tube qui mettait l'appareil en communication avec un grand flacon et un manomètre à mercure, au moyen d'une pompe à air, en épuisant l'air au degré voulu.

II. — M. G. Lemoine s'est attaché spécialement à la température de 447° [1] pro-

Chimie et de Physique, année 1871, 4e série, tome XXIV ; MM. Troost et Hautefeuille, *Annales scientifiques de l'École normale*, année 1873, et *Annales de Physique et de Chimie*, année 1874, tome II.

1. Cette température de 447° est celle qui résulte des expériences de M. Regnault. D'autres auteurs admettent 440°.

duite par l'ébullition du soufre à la pression atmosphérique ordinaire. Il a cherché à rendre les déterminations plus précises en prenant des vases beaucoup plus grands que ceux de M. Hittorf : les ballons en verre vert employés avaient une capacité de 250 à 500 centimètres cubes suivant le but à atteindre.

L'une des précautions les plus indispensables pour assurer le succès de ces expériences est d'enlever au phosphore les dernières traces d'eau : sans cela, on est à peu près sûr d'avoir des explosions à cause de la force élastique énorme qu'a la vapeur d'eau dans un vase clos porté à 447°. Les ballons, contenant des poids connus de phosphore, étaient remplis d'acide carbonique sec, puis placés dans un bain d'huile et adaptés à un appareil qui permettait à volonté d'y faire le vide ou de les remplir plus ou moins complètement de gaz azote. Quand il s'agissait du phosphore rouge, on faisait le vide, et l'on chauffait à environ 250° : on introduisait ensuite l'azote, on faisait le vide et l'on fermait à la lampe le col effilé du ballon. Pour le phosphore ordinaire, on faisait le vide à 15 ou 20 millimètres près, et l'on chauffait vers 160° ou 200°. Le phosphore entrait en ébullition, et chassait ainsi l'eau adhérente qu'un tube à chlorure de calcium absorbait à sa sortie du ballon. On fermait ensuite à l'ébullition cessante ; cette opération, plus facile qu'on ne peut croire au premier abord, assurait un vide à peu près absolu.

Le ballon ainsi fermé était chauffé à 447° en l'introduisant dans la marmite en fer employée par M. H. Sainte-Claire Deville pour prendre les densités de vapeurs [1]. Après avoir chauffé le temps voulu, on retirait rapidement la marmite du fourneau à gaz, et l'on versait de l'eau chaude à sa surface pour amener son refroidissement brusque. Grâce à cet artifice, la proportion des deux états allotropiques pouvait être considérée comme ne se modifiant pas sensiblement pendant la série de températures décroissantes traversées nécessairement pendant le refroidissement.

L'opération la plus délicate consistait à déterminer les quantités des deux états allotropiques existant après le refroidissement. On commençait par ouvrir le ballon en cassant la pointe plongée dans du sulfure de carbone pur. Ce liquide étant rentré dans le ballon, on le faisait passer avec précaution sur un filtre taré de manière à retenir la totalité du phosphore rouge ; on enlevait le phosphore ordinaire au moyen de lavages multipliés faits avec du sulfure de carbone presque bouillant. Lorsque la quantité de phosphore rouge est considérable, il est même utile de laisser le sulfure de carbone digérer avec lui pendant un ou deux jours.

La séparation des deux phosphores étant ainsi effectuée, on passait au dosage de chacun d'eux.

Pour le phosphore rouge, il suffisait de peser le filtre taré sur lequel il avait été recueilli. On assurait préalablement l'absorption des dernières traces de sulfure de carbone en le plaçant sous une cloche, avec quelques morceaux de potasse caustique imbibée d'alcool. Lorsque le phosphore rouge formé est en croûtes très dures, adhérentes aux parois du ballon, il devient très-difficile de le recueillir

1. Le ballon était protégé contre les chocs au moyen de rondelles en tôle et de toiles métalliques. Après l'avoir retiré de la marmite, on s'assurait qu'il ne présentait pas de félure, en vérifiant l'absence de lueur dans l'obscurité.

On avait soin, jusqu'au moment de l'ouverture, de conserver le ballon à l'abri de toute lumière, même diffuse ; sans cette précaution, une petite quantité de phosphore ordinaire se changerait en phosphore orangé, insoluble dans le sulfure de carbone.

en totalité, et il faut se contenter de déterminer la quantité de phosphore ordinaire.

Pour doser le phosphore ordinaire contenu dans la dissolution opérée par le sulfure de carbone, le meilleur moyen consiste à se servir de dissolutions titrées de brome faites avec ce même liquide. Lorsque dans cette dissolution de brome, on ajoute progressivement la dissolution de phosphore, la teinte rouge formée se modifie peu à peu : elle devient jaune par suite de la production du perbromure $PhBr^5$, mais en continuant à ajouter du phosphore, elle finit par devenir complètement incolore. Cette décoloration correspond à la formation du protobromure $PhBr^3$ et se saisit facilement : elle est par exemple très nette lorsqu'à 10 centimètres cubes de sulfure de carbone contenant $0^{gr},442$ de brome, on ajoute une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone contenant $3^{gr},9$ par litre. Il est indispensable que le brome soit bien purifié. Le titre de ces dissolutions reste beaucoup plus constant qu'on ne pourrait penser ; il faut seulement avoir soin de les conserver dans des flacons à l'émeri bien bouchés, placés eux-mêmes sous une cloche. On peut vérifier leur teneur au moyen de dissolutions de phosphore ordinaire bien desséché, faites directement en proportions connues. On peut arriver au même résultat au moyen du phosphore rouge qui, mis en excès, décolore immédiatement les dissolutions de brome dans le sulfure de carbone : il n'y a qu'à peser ensuite le phosphore rouge non attaqué.

III. — MM. Troost et Hautefeuille se sont proposé, pour compléter les recherches précédentes, de déterminer à diverses températures à la fois la tension maximum de transformation et la tension maximum de la vapeur de phosphore.

Dans ce but, une première série d'expériences a été faite pour fixer approximativement le poids de phosphore qu'un vase déterminé peut contenir à l'état de vapeur à une température donnée : pour cela, on chauffait rapidement à 360° ou 440°, dans des vases transparents, des poids variables de phosphore. Ces expériences ont fourni une première limite inférieure de la tension maximum de la vapeur de phosphore. En prolongeant ensuite l'action de la chaleur sur cette vapeur, on a pu la transformer partiellement en phosphore rouge et constater que sa transformation s'arrête quand il s'est établi une tension minimum. Cette seconde partie de l'expérience fournit le poids du litre de la vapeur de phosphore pris sous la pression qui correspond à la tension de transformation dont on peut alors calculer la valeur. La moyenne des expériences faites à 440° a donné pour poids du litre de phosphore resté à l'état de vapeur après 30 heures de chauffe $3^{gr},700$, nombre identique à celui qui avait été obtenu par M. G. Lemoine en 1871.

On peut craindre dans ces déterminations que, par suite de la chaleur dégagée dans la transformation allotropique du phosphore liquide, il ne se produise une surchauffe. Pour se mettre à l'abri de cette cause d'erreur, on a, dans chaque expérience, mesuré directement et simultanément la température du phosphore bouillant et la force élastique de sa vapeur. On a pu constater ainsi que, en portant rapidement du phosphore liquide à 360°, il faut, pour l'empêcher d'entrer en ébullition à cette température, exercer sur sa surface une pression de $3^{atm},2$. Si on le porte de même rapidement à 440°, il faut, pour l'empêcher de bouillir à cette température, une pression de $7^{atm},5$.

Cette méthode étant d'une application difficile et dangereuse pour des températures plus élevées, MM. Troost et Hautefeuille en ont cherché une autre qui est indirecte, mais plus commode, et ils l'ont appliquée après avoir vérifié son exactitude en comparant les résultats qu'elle donne à 360° et 440° avec ceux qu'avait fournis la méthode précédente.

On chauffe dans un courant de vapeur de mercure ou de soufre un tube vertical terminé à son extrémité inférieure par une ampoule qui contient un poids de phosphore ordinaire un peu supérieur à celui qui peut se vaporiser (voir figure ci-dessous). Le courant de vapeur de mercure ou de soufre circule de haut en bas, et par suite, le tube arrive à la température qu'il doit atteindre et garder pendant toute l'opération d'abord dans sa partie supérieure, et ensuite de proche en proche, jusqu'à sa partie inférieure. Après quelques heures de chauffe, le phosphore rouge qui provient de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse les parois du tube sous forme d'un enduit uniforme et translucide de couleur rouge pourpre[1].

La somme des poids de cet enduit et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord, et permet, par suite, de calculer la force élastique maximum correspondante.

La moyenne des expériences ainsi réalisées a donné pour la tension maximum de la vapeur de phosphore : à 360°, $3^{atm.},2$, et à 440°, $7^{atm.},3$.

« La tension maximum de vapeur d'un corps susceptible de se vaporiser et de se transformer peut donc être mesurée par cette méthode directe, à la condition que le produit de la transformation du liquide en excès reste tout entier dans l'ampoule qui termine la partie inférieure du tube scellé dans lequel se fait l'expérience.

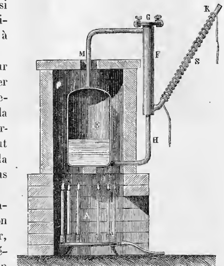


Fig. 97.

« Pour réaliser à d'autres températures cette même condition de séparation des produits du liquide et de la vapeur, condition que nous remplissions précédemment en chauffant nos tubes par un courant descendant de vapeur de mercure ou de soufre, nous avons, dans notre nouvelle série d'expériences, introduit lentement les tubes de bas en haut dans un cylindre vertical en fer, fermé par sa partie supérieure, et maintenu à une température constante par un bain de plomb en fusion (voir la figure ci-après). Après un temps variable, assez long pour que le tube soit tapissé d'un enduit uniforme de phos-

1. Si l'on avait chauffé le tube à la manière ordinaire, dans un bain de liquide ou de vapeur, une portion du phosphore se serait condensée en gouttelettes sur diverses parties du tube ; il eût été alors impossible de séparer le phosphore rouge provenant de ces gouttelettes liquides de celui qui provient de la transformation de la vapeur.

phore rouge, résultant de la transformation de la vapeur, on le retire rapidement et on le met à refroidir sur un plan incliné dans une position telle que le phosphore provenant de la condensation se dépose le plus loin possible de l'ampoule qui contient le phosphore non vaporisé.

« La température était déterminée par un thermomètre à air, fermé au moment où l'on mettait à refroidir le tube à phosphore. On s'assurait de l'invariabilité de la température par un appareil manométrique sensible, communiquant avec un récipient plongé dans le plomb fondu.

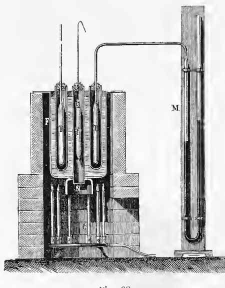


Fig. 98.

« Les expériences ont été poussées jusqu'à 580°, limite extrême qu'on n'a pu dépasser, la pression que le verre avait à supporter étant de 56 atmosphères. »

Existence d'une limite. — D'après tout l'ensemble des déterminations, la transformation allotropique du phosphore est soumise à la même loi que les phénomènes de dissociation. *Une même limite est donc atteinte, quel que soit celui des deux états allotropiques pris comme point de départ.*

Cette limite est caractérisée par une certaine tension de vapeur de phosphore ordinaire formé ou persistant, car les poids de ce phosphore ordinaire sont proportionnels aux volumes de l'espace où la vapeur peut se répandre.

Pour arriver à cette limite, il faut la plupart du temps prolonger l'expérience pendant de longues heures, car la transformation est loin d'être instantanée. C'est par suite de cette circonstance que M. Hittorf, en 1865, avait cru pouvoir conclure que les résultats sont différents suivant qu'on part du phosphore ordinaire, du phosphore rouge du commerce ou du phosphore rouge cristallisé [1] : ses déterminations étaient exactes, mais elles n'avaient pas atteint la véritable limite du phénomène. M. G. Lemoine a démontré par des expériences multipliées l'identité des deux limites (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 25 septembre et 2 octobre 1871) : à la température de 447 degrés, la limite correspond à une tension de vapeur de 1^{atm},75, soit un poids de 3^{gr},7 de phosphore ordinaire par litre.

1. M. Hittorf admettait comme tensions maxima, en partant des divers états allotropiques :

	Poids limite de vapeur de phosphore par litre :		
	à 358°	à 447°	à 530°
Phosphore ordinaire.	5^{gr},45	7^{gr},0	20^{gr},4
Phosphore rouge de commerce	0 ,1	4 ,5	15 ,5
Phosphore rouge cristallisé	—	2 ,6	10 ,5

Variation de la limite avec la température. — *La limite de la transformation augmente rapidement avec la température*, comme dans la plupart des phénomènes de dissociation.

C'est ce qui résulte des expériences faites en 1865 par M. Hittorf, pourvu qu'elles soient convenablement interprétées[1]. C'est ce que montrent plus en détail les déterminations faites en 1873 par MM. Troost et Hautefeuille[2].

Voici les nombres qu'ils ont obtenus et qui confirment les déterminations antérieures. Nous y mettons en regard les tensions de transformation qui forment la limite définitive du phénomène et les tensions de vaporisation du phosphore ordinaire données par MM. Troost et Hautefeuille d'après l'étude de ce qui se passe dans les premiers moments de l'expérience :

Températures.	Tensions de vapeur de phosphore ordinaire limitant la transformation allotropique.	Tensions maxima d'abord produites par la vaporisation du phosphore ordinaire.
degrés.	atm.	atm.
360	0,1	3,2
440	1,75	7,5
487	6,8	»
494	»	18,0
503	»	21,0
510	10,0	»
511	»	26,2
531	16,0	»
550	31,0	»
577	56,0	»

La courbe ci-après représente ces résultats.

1. M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, t. CXXVI, année 1865, et M. G. Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, 4e série, t. XXIV, p. 129, et année 1872, t. XXVII, p. 345.

2. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 23 et 27 janvier 1873, *Annales scientifiques de l'École normale*, année 1873, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, t. II, p. 145. Les tensions données par MM. Troost et Hautefeuille, en 1873, correspondent pour 440° à 3gr,7 de phosphore par litre : j'avais trouvé, en 1871, de 3gr,6 à 3gr,7 (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, t. XXIV). A 350° ils ont trouvé 1gr,4 par litre ; en interprétant certaines expériences de M. Hittorf, j'avais annoncé 1gr,2 (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, t. XXVII, p. 345).

COURBE REPRÉSENTANT LES TENSIONS DE VAPEUR DU PHOSPHORE ORDINAIRE QUI LIMITENT LA TRANSFORMATION ALLOTROPIQUE DU PHOSPHORE A DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.

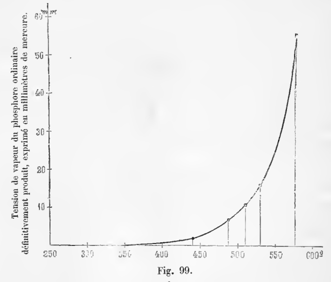


Fig. 99.

Échelles : 1 millimètre pour 1 millimètre de tension et $0^{mm},2$ pour un degré de température.

On voit par analogie que vers 260°, la transformation doit être à peu près complète.

Il est presque inutile de faire remarquer que lorsque la quantité de phosphore ordinaire dont on part est au-dessous de la limite, il n'y a pas de phosphore rouge formé; c'est ainsi qu'un liquide se vaporise tout entier quand il n'est pas en quantité suffisante pour établir la force élastique maximum de sa vapeur. Par exemple, à la température de 440°, je n'ai pas observé la moindre formation de phosphore rouge en chauffant pendant huit heures $1^{gr},42$ de phosphore ordinaire dans un ballon de $500^{cc},2$, soit $2^{gr},85$ pour un litre.

Vitesse de la transformation. — La vitesse de la transformation est un côté de l'expérience dont on ne peut faire abstraction, car dans la transformation du phosphore, la limite n'est point atteinte instantanément, comme elle l'est dans la plupart des phénomènes de dissociation. La vitesse de la réaction varie à la fois avec la température et avec la quantité de matière employée.

I. — A mesure que la *température* augmente, la transformation devient plus rapide, c'est-à-dire qu'on met de moins en moins de temps pour atteindre la limite. Supposons, par exemple, qu'on parte de 20 grammes de phosphore par litre; vers 500°, l'équilibre se produira au bout d'une demi-heure environ; vers 440°, il faudra quelques heures; vers 260°, il faudrait plusieurs jours. Ainsi aux températures généralement employées pour fabriquer le phosphore, c'est-à-dire entre 260° et 300°, la transformation du phosphore ordinaire est sensiblement complète, mais elle demande un temps considérable. A des températures de 400° à 500°, elle est très rapide, mais incomplète, puisque la limite de la transformation augmente avec la température.

Dans les comparaisons qui vont suivre, nous nous occuperons seulement de la

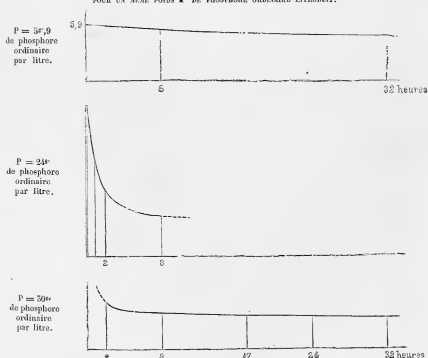
température de 440° pour laquelle les déterminations de M. G. Lemoine permettent de suivre presque complètement la marche du phénomène.

II. — La vitesse de la transformation dépend de la *quantité de phosphore dont on part.* Supposons, pour rendre les expériences comparables, qu'on parte de quantités de phosphore ordinaire assez faibles pour qu'au début la totalité passe à l'état de vapeur. On trouve que la transformation est très-rapide dès qu'il s'agit de quantités un peu considérables ; au contraire, pour de petites quantités elles progressent avec une telle lenteur qu'il devient très difficile de constater la limite. Voici, par exemple, pour la température de 440° les quantités de phosphore ordinaire persistant au bout d'un certain nombre d'heures lorsqu'on part de différentes quantités de phosphore ordinaire pour un espace d'un litre :

Phosphore ordinaire introduit par litre.	Quantités de phosphore ordinaire persistant à 440°, au bout de : 5 min.	45 min.	2 h.	8 h.	17 h.	24 h.	37 h.	41 heures.
2gr,9 (M. Lemoine). .	—	—	—	2gr,9	—	—	—	—
5 ,9 —	—	—	—	5gr,3	—	—	4,9	4,7
16 ,0 —	—	—	—	5gr,0	—	—	—	—
24 ,0 (M. Hittorf) . .	15,5	11,1	7,0	4gr,4	—	—	—	—
30 ,0 (M. Lemoine). .	—	—	5,4	4gr,0	3,7	3,6	—	—

La limite commune est 5gr,6.

COURBE REPRÉSENTANT LES POIDS DU PHOSPHORE ORDINAIRE PERSISTANT AU BOUT DE DIFFÉRENTS TEMPS POUR UN MÊME POIDS **P** DE PHOSPHORE ORDINAIRE INTRODUIT.



Échelles : 2 1/2 millimètres pour 1 heure et 2 1/2 millimètres pour 1 gramme.

Fig. 100.

On peut se rendre compte de ces mêmes différences en calculant, d'après les données précédentes, la quantité moyenne de phosphore rouge produit en une heure :

Phosphore ordinaire produit par litre.	Phosphore rouge formé en une heure à 440°. Temps : De 0 à 2 heures.	De 2 à 8 heures.	De 8 à 32 heures.
$5^{gr},9$	←« $0^{gr},075$ »	→	$0^{gr},015$
$30^{gr},0$	$12^{gr},30$	$0^{gr},235$	$0^{gr},015$

Les expériences faites en partant du phosphore rouge conduisent, comme on le verra tout à l'heure, à des résultats analogues : lorsqu'on part de 90, 100 et surtout 1000 grammes par litre, on arrive très-vite à la quantité maximum de phosphore ordinaire qui peut se produire dans l'espace où la vapeur se répand.

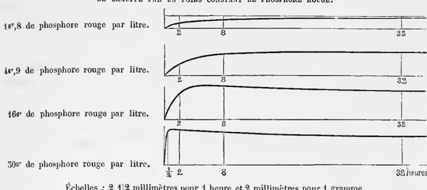
Ces faits se comprennent facilement, si l'on réfléchit que dans cette transformation, chaque particule doit agir en quelque sorte pour son compte, indépendamment de ce qui se passe pour les autres. Considérons, par exemple, le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire; il a lieu avec absorption de chaleur, et cette quantité de chaleur ne laisse pas que d'être considérable. Pour que la transformation se produise, il faut donc que les particules de phosphore rouge absorbent et utilisent la chaleur que la source fait circuler autour d'elles. Dès lors, pour obtenir en très peu de temps une quantité de phosphore ordinaire très notable, il faut prendre une masse considérable.

Lorsqu'on part du phosphore rouge pour le changer en phosphore ordinaire dans un espace vide et limité porté tout entier à la même température, une circonstance particulière vient compliquer le phénomène. Si l'on chauffe longtemps des quantités un peu fortes de phosphore rouge, la quantité de phosphore ordinaire d'abord formé diminue : il y a comme une rétrogradation. Cette diminution ne se produit que jusqu'à une certaine limite, qui est la limite véritable et *définitive* du phénomène, car elle est la même que celle qu'on obtient en prenant le phosphore ordinaire comme point de départ.

Ce fait, observé par M. G. Lemoine, est mis en évidence par les résultats suivants de ses déterminations, toutes faites à la température de 440° :

Phosphore rouge par litre.	Quantités de phosphore ordinaire produit par litre au bout de : 30 min.	2 h.	8 h.	20 h.	32 h.	39 h.	47 h.	80 heures.
$1^{gr},8$	—	$0^{gr},80$	$1^{gr},33$	—	—	$1^{gr},7$	—	—
4 ,9	—	1 ,62	2 ,9	—	—	3 ,2	—	$3^{gr},32$
16	—	5 ,67	4 ,6	—	$4^{gr},0$	—	—	—
30	4,54	4 ,75	4 ,4	$5^{gr},9$	3 ,74	—	$3^{gr},72$	—
100	—	—	4 ,2	—	—	—	—	—
1000	—	—	3 ,5?	—	—	—	—	—

COURBE REPRÉSENTANT LES POIDS DE PHOSPHORE ORDINAIRE PRODUIT AU BOUT DE DIFFÉRENTS TEMPS DE CHAUFFE PAR UN POIDS CONSTANT DE PHOSPHORE ROUGE.



Échelles : 2 1/2 millimètres pour 1 heure et 2 millimètres pour 1 gramme.

Fig. 101.

On peut donner de ce phénomène l'interprétation que j'ai présentée en 1871 (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, 4e série, t. XXIV). Il est le fait même, la conséquence nécessaire de la réaction que nous étudions. L'expérience montre que la limite observée dans la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire provient certainement de l'existence simultanée de deux actions inverses : l'une accompagne et limite nécessairement l'autre. Le maximum d'abord atteint correspondrait à un équilibre définitif s'il n'était rendu instable par une circonstance spéciale, par un véritable changement d'état des surfaces. Le phosphore ordinaire, se condensant entre les particules de phosphore rouge et se changeant lui-même en cet état allotropique, cimente ces particules entre elles. Le phosphore rouge, ainsi aggloméré, se prête moins facilement tant à l'absorption de la chaleur qu'à l'émission du phosphore ordinaire. Les circonstances propres à constituer un équilibre mobile ayant changé, la limite du phénomène change également jusqu'à ce que le phosphore rouge de nouvelle formation soit en quantité suffisante : elle devient à peu près la même que dans le cas où l'on part du phosphore ordinaire, car dans ce cas le phosphore rouge formé est tout de suite extrêmement compacte.

Cette explication est démontrée tout d'abord par le changement d'aspect de la matière. On part du phosphore rouge à l'état de poudre mobile : il passe à l'état de masse compacte : ce sont des grumeaux ou un culot très-difficiles à désagréger par le sulfure de carbone lorsque le temps de chauffe a été très-considérable ou lorsqu'on est parti de très fortes quantités de phosphore rouge (100 grammes et surtout 1000 grammes par litre chauffés pendant huit heures). Il est clair que le phosphore ordinaire doit se dégager moins facilement de cette masse dure et compacte que de la poudre mobile primitivement introduite. De même, lorsqu'on chauffe longtemps du phosphore rouge à raison de 16 grammes et surtout de 30 grammes par litre, on constate nettement qu'une certaine portion de la substance a pris une autre teinte plus pâle : ce phosphore rouge, insoluble dans le sulfure de carbone, est du phosphore rouge de seconde formation[1].

1. Le phosphore rouge du commerce contient lui-même une certaine quantité de cette variété plus pâle, avec toutes les transitions. On le reconnaît lorsqu'on le traite par l'eau et qu'on soumet

La même explication est démontrée encore par ce fait que la limite provisoire qui se produit d'abord ne croît pas indéfiniment avec la quantité de matière employée ; elle s'établit d'autant plus vite qu'on part de masses plus grandes, comme le montrent les déterminations réunies ci-dessus. C'est que cette limite provisoire tient à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge ; or le phosphore ordinaire qui se produit tout d'abord aux dépens du phosphore rouge primitif, atteint une tension donnée d'autant plus rapidement qu'on part de masses plus grandes.

MM. Troost et Hautefeuille ont cherché à rattacher cette particularité à l'existence des différentes variétés qu'ils admettent pour le phosphore rouge suivant la température de sa préparation. Voici comment ils s'expriment à cet égard (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, t. II, p. 155) :

« Le phosphore rouge, chauffé à une température inférieure à celle où il a été produit, émet des vapeurs avec d'autant plus de lenteur qu'il a été préparé à une température plus élevée, et la tension de vapeur émise croît lentement pour atteindre, sans jamais la dépasser, la tension de transformation,

« Si, au contraire, le phosphore rouge a été préparé à une température inférieure à celle à laquelle on le soumet ensuite, il se produit un phénomène analogue à celui qu'on observe avec le phosphore ordinaire. La vapeur émise acquiert rapidement une tension supérieure à la tension de transformation correspondant à la nouvelle température; puis cette tension décroît, comme dans le cas du phosphore blanc, pour prendre finalement une valeur minimum qui est celle de la tension de transformation. Chaque variété de phosphore rouge présente donc, lorsqu'on la chauffe à une température supérieure à celle à laquelle elle a été produite, une espèce de tension maximum toujours inférieure à celle du phosphore blanc.

« Ce phénomène général, qui tient à ce que les diverses variétés de phosphore rouge contiennent d'autant plus de chaleur latente qu'elles ont été préparées à plus basse température, comprend celui qu'a observé M. Lemoine en chauffant à 440° du phosphore rouge du commerce et qu'il désigne sous le nom de *perturbation* en cherchant à l'expliquer par l'hypothèse d'un empâtement particulier qui se produirait à la longue. »

Ces distinctions entre les variétés de phosphore rouge ne suffisent pas, suivant nous, pour rendre compte des faits observés. L'influence qui domine incontestablement ici est le changement que le phosphore rouge subit dans son état de division à mesure que la transformation s'effectue. On l'avait pris à l'état de poudre mobile; pour peu que l'expérience soit prolongée, on le retrouve à l'état de masses compactes qui peuvent même acquérir une extrême dureté : c'est ce qu'on voit surtout dans la fabrication industrielle, opérée vers 260°. La production d'un premier maximum instable se retrouverait ainsi en éliminant l'influence de la température

le mélange à des décantations successives. Lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence du cuivre, sa teinte devient au contraire d'un brun plus foncé. C'est que le cuivre absorbe les vapeurs de phosphore ordinaire à mesure qu'elles se produisent et les empêche ainsi de donner lieu à l'action inverse.

Il n'y a pas à s'étonner de ce que le phosphore ordinaire se condense sur le phosphore rouge et non sur les parois. En effet, ces parois du ballon sont rigoureusement à la température de 440°, tandis que le phosphore rouge, qui est à l'intérieur du ballon et qui a une masse plus ou moins considérable, doit avoir une température très-légèrement inférieure.

à laquelle a été préparé le phosphore rouge, c'est-à-dire en partant du phosphore rouge obtenu à 440°, puis pulvérisé de nouveau, et en le chauffant de nouveau à cette même température [1].

Formation du phosphore rouge sur la paroi chaude d'une enceinte dont les températures sont différentes. — Les déterminations numériques précédentes donnent l'interprétation d'un fait curieux observé par MM. Troost et Hautefeuille : c'est la formation de phosphore dans certaines conditions déterminées, sur la paroi *chaude* d'une enceinte dont les différentes parties sont portées à des températures différentes ; il y a contradiction apparente avec le principe classique de Watt, d'après lequel la condensation d'une vapeur se fait toujours sur la paroi froide d'une enceinte.

Cette question avait déjà été soulevée par M. Hittorf dans le mémoire que nous avons plusieurs fois cité.

Voici comment MM. Troost et Hautefeuille rendent compte des résultats de leurs propres expériences (*Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1875, tome II, page 274).

« Nous avons remarqué que la transformation de la vapeur de phosphore est d'autant plus rapide que la température est plus élevée. Comme d'ailleurs la tension maximum pour une température donnée est supérieure à la tension de transformation pour une température notablement plus élevée, il doit en résulter que, si l'on fait arriver dans une enceinte dont les différents points sont à des températures différentes de la vapeur de phosphore ayant la tension maximum correspondant à la température la plus basse, ce sera dans la partie la plus chaude de l'enceinte, et là seulement que devra, dans les premiers moments, se faire, aux dépens de la vapeur, le dépôt de phosphore rouge. Cette conséquence de la rapidité croissante de la transformation de la vapeur avec la température méritait d'être contrôlée par l'expérience ; c'est ce que nous avons essayé de réaliser.

« La disposition qui nous a le mieux réussi est la suivante : un tube vide d'air scellé à la lampe et contenant du phosphore rouge en son milieu *m*K, était chauffé dans cette partie à 500° environ au moyen de la grille G, tandis que les deux extrémités étaient maintenues à des températures différentes et inférieures à 500°. La vapeur provenant du phosphore rouge se répandait dans tout l'espace ; elle venait se condenser dans l'extrémité la plus froide *f* dès que sa tension dépassait la tension maximum répondant à la température de cette partie de l'appareil. Cette dernière tension représente donc la pression de la vapeur dans l'enceinte.

« L'expérience montre que, si l'on choisit convenablement les deux températures des extrémités, on obtient d'un côté du phosphore liquide, tandis que de l'autre on a une couche mince et uniforme de phosphore rouge provenant de la transformation directe de la vapeur. De cette manière, nous séparons nettement le

1. Je rappellerai à cet égard qu'en recueillant le résidu d'une transformation partielle à 440° et en le chauffant de nouveau pendant huit heures à cette température, j'ai obtenu les mêmes nombres qu'en partant du phosphore rouge de commerce purifié primitivement employé (*Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XXIV, p. 152-155). Cela semble indiquer que dans les conditions de ces expériences, le phosphore rouge avait acquis au bout de huit heures à très peu près les caractères du phosphore rouge qui serait directement préparé à cette température.

phénomène physique de la condensation d'une vapeur de celui de sa transformation; la première se manifeste dans les points les plus froids de l'enceinte, la seconde se produit dans l'extrémité opposée plus chaude.

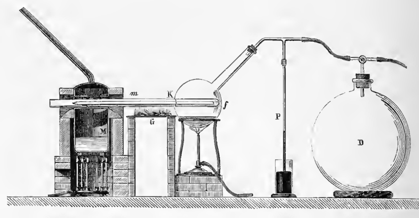


Fig. 102.

« Le tube que nous avons employé avait l'une de ses extrémités chauffée à 350° (vapeur de mercure bouillant), et l'autre à 324° (vapeur de bromure de mercure). Au bout d'une heure trente minutes, la portion du tube portée à 350° présentait un enduit rouge orangé uniforme et translucide, tandis que l'autre extrémité, maintenue à 324°, n'en offrait pas la moindre trace : on n'y voyait que quelques gouttes de phosphore liquide.

« Dans une autre série d'expériences, nous avons porté l'une des extrémités à 440° (soufre bouillant sous la pression de $0^m,760$), et l'autre extrémité à 420° (soufre bouillant sous la pression de $0^m,470$ mesuré par le manomètre P); on peut, au bout de quinze à vingt minutes, constater l'existence d'un bel enduit rouge dans l'extrémité portée à 440°, et tout au plus une couche jaune extrêmement ténue à 420°. Le sens du phénomène reste donc le même. »

Transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire en présence d'un appareil de condensation. — (M. G. Lemoine, *Annales de chimie et de physique*, années 1871, 4e série, tome XXIV, § IV). La transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire, au lieu de s'effectuer dans un espace porté tout entier à la même température, peut s'effectuer en présence d'un appareil de condensation. Elle prend alors les caractères d'une distillation, mais elle se distingue toujours d'un simple changement d'état physique par une extrême lenteur. On constate en même temps que le phosphore ordinaire se produit beaucoup plus rapidement au commencement de l'expérience.

REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES QUANTITÉS DE PHOSPHORE ORDINAIRE PRODUIT AU BOUT DE DIFFÉRENTS TEMPS A 447° PAR UNE QUANTITÉ CONSTANTE p DE PHOSPHORE ROUGE CHAUFFÉ DANS UN VASE DE 1 LITRE EN PRÉSENCE D'UN APPAREIL DE CONDENSATION A LA PRESSION DE L'ATMOSPHÈRE.

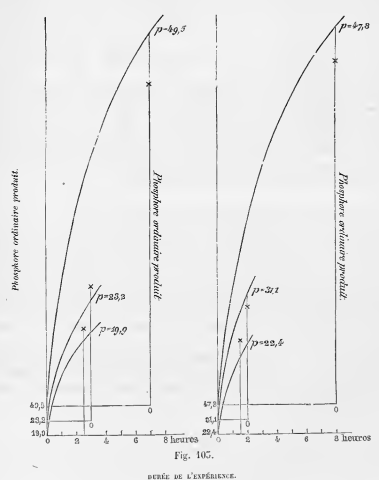


Fig. 105.

DURÉE DE L'EXPÉRIENCE.

Échelles : 4 millimètres pour 1 heure et pour 1 gramme.

Les résultats de l'expérience sont indiqués par une croix.

Les courbes indiquent les résultats de la théorie développée dans l'introduction de l'*Encyclopédie chimique*, tome I, 2e fascicule, page 69.

Les axes des abscisses ont été placés les uns au-dessous des autres pour les différentes valeurs de p.

Durée de la température de 447°	Volume.	Nombres de l'expérience		ramenés à un litre.	
		Phosphore rouge introduit.	Phosphore ordinaire produit.	Phosphore rouge introduit.	Phosphore ordinaire produit.
7 heures.	465cc	23gr,0	10gr,2	49gr,5	21gr,9
8 —	471	22 ,5	11 ,1	47 ,8	23 ,6
1 1/2	531,7	11 ,9	3 ,4	22 ,4	6 ,4
3 h.	456	10 ,6	4 ,2	23 ,2	9 ,2
2 h. 1/2	474,9	9 ,46	3 ,48	19 ,9	7 ,3
2 h.	470,6	14 ,62	3 ,64	31 ,1	7 ,7

Quatre de ces expériences ont été terminées en déterminant le poids de phosphore ordinaire resté dans le ballon, d'où l'on peut déduire la densité de la vapeur émanée du phosphore rouge à la température de 440°. Le poids par litre ainsi obtenu a varié de 2gr,36 à 2gr,41 : or le poids de un litre de vapeur de phosphore ordinaire à 440° a été trouvé de 2gr,12. *La vapeur émanée du phosphore rouge est donc identique à l'autre ;* on sait d'ailleurs que, soumise à un refroidissement brusque, elle ne donne que du phosphore ordinaire.

Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre. — (M. G. Lemoine, (*Annales de chimie et de physique*, année 1870, 4e série, tome XXIV, § V). Les circonstances que nous venons de signaler montrent que lorsqu'on chauffe du phosphore rouge, le phosphore ordinaire d'abord produit se change bientôt lui-même, au moins en partie, en phosphore rouge. Il est dès lors naturel de penser que cette action se fait d'une manière continue, et qu'elle ne s'arrête pas lorsque la limite est atteinte. S'il en est réellement ainsi, il faut nécessairement que nous supprimions l'une des deux actions inverses, pour que la transformation devienne illimitée.

Ce résultat peut être obtenu en absorbant les vapeurs de phosphore ordinaire à mesure qu'elles se produisent. On y arrive en introduisant dans les ballons un petit tube contenant du cuivre qui à 440° forme facilement un phosphure de cuivre. Voici les résultats numériques obtenus :

Durée de la température de 440°	Volume.	NOMBRES — De l'expérience. Cuivre introduit.			NOMBRES — Ramenés à un litre. Cuivre introduit.			Rapport du phosphore absorbé au phosphore rouge produit.
		Cuivre introduit.	Phosphore rouge primitif.	Phosphore absorbé par le cuivre.	Cuivre introduit.	Phosphore rouge primitif.	Phosphore absorbé par le cuivre.	
	gr.	gr.	gr.		gr.	gr.	gr.	
2 heures	21,9	17,129	0,856	0,394	782	58,2	18,0	0,47
3 heures	20,2	11,954	0,479	0,276	592	23,7	13,7	0,58
	23,3	10,988	0,914	0,550	472	39,2	23,7	0,60
	21,5	9,317	0.959	0,532	434	44,6	24,8	0,55
6 heures	23,0	11,243	0,442	0,417	489	19,2	18,1	0,94
	21,5	11,481	0,919	0,778	534	42,7	36,2	0,85

Les nombres réunis par une accolade sont relatifs aux expériences faites comparativement, c'est-à-dire où les tubes étaient chauffés ensemble.

Ces expériences font voir que la transformation du phosphore rouge en présence du cuivre est beaucoup plus rapide que lorsqu'on le chauffe seul, à la même température, dans un espace limité. En outre, la transformation devient illimitée : en prolongeant l'expérience, le phosphore rouge disparaît complètement.

La seule présence du cuivre a donc complètement changé les conditions du phénomène, par la seule raison que le phosphore ordinaire formé ne peut plus redevenir phosphore rouge. Aussi la teinte du phosphore rouge résidu n'est-elle plus la même : en l'absence du cuivre, elle devenait progressivement plus pâle que celle du phosphore rouge primitif, car le phosphore rouge de nouvelle formation a toujours une teinte plus pâle : ici, au contraire, le phosphore rouge restant présente une teinte un peu plus foncée que le phosphore rouge primitif. Il est probable que les variétés allotropiques de couleur brune se transforment les dernières.

Ces expériences permettent, au moyen d'un calcul facile[1], de *mesurer* la vitesse

1. Ce calcul peut s'effectuer en prenant dans chaque expérience les quantités moyennes de phosphore rouge qui se transforment. Ainsi, lorsqu'on chauffe 1 gramme pendant 2 heures, on trouve que la perte de poids est 0gr,47 ; au bout de 2 heures il reste donc seulement 0gr,53 de phosphore rouge, de sorte que la quantité moyenne qui se transforme est $\frac{1,00+0,53}{2}=0^{gr},765$. La perte par gramme et par heure est donc $\frac{1}{2}\times\frac{0,47}{0,765}=0^{gr},307$.

Le même calcul peut se faire plus rigoureusement comme il suit. Soient P la quantité de phosphore rouge introduite et Y la perte de poids constatée au bout du temps t. On a pour le temps dt :

$$dY=a(P-Y)\,dt$$

d'où l'on tire

$$L\left(1-\frac{Y}{P}\right)=-at.$$

de transformation du phosphore rouge, telle qu'elle se fait sentir ici, abstraction faite de la transformation inverse du phosphore ordinaire en phosphore rouge. Tous calculs faits, on trouve qu'à 440°, le phosphore rouge chauffé en présence du cuivre dans le vide donne par gramme et par heure $0^{gr},3$ de phosphore ordinaire.

Mode de production de la limite. — Les expériences que nous venons de résumer montrent que la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore est comparable, d'une manière générale, soit à la dissociation, soit à la vaporisation. Elle s'en rapproche par l'existence d'une tension limite vers laquelle on tend, quel que soit le point de départ, mais elle est caractérisée par une grande lenteur, très propre à manifester les lois de la vitesse de transformation.

On voit en même temps que la *limite résulte simplement de l'antagonisme de deux actions inverses simultanées qui s'équilibrent l'une l'autre.* Cette interprétation est confirmée par l'examen de toutes les circonstances qui empêchent l'équilibre de s'établir. La transformation devient illimitée lorsqu'au moyen du cuivre on absorbe le phosphore ordinaire à mesure qu'il se dégage du phosphore rouge : elle se poursuit aussi indéfiniment lorsqu'on chauffe du phosphore rouge en présence d'un appareil de condensation : on a, en chauffant du phosphore rouge, un premier maximum instable avant d'arriver à la limite définitive, par suite d'un changement d'état des surfaces qui modifie les conditions de l'équilibre.

En chauffant l'un quelconque des deux états allotropiques du phosphore dans un espace limité porté tout entier à la même température, la limite de la transformation est caractérisée par une certaine tension atteinte par la vapeur du phosphore. Elle se trouve ainsi être indépendante du volume où s'effectue la transformation. Ce résultat se conçoit très bien si l'on remarque que la répartition des états allotropiques est déterminée uniquement par les actions qui s'effectuent à leur surface de séparation. Supposons, en effet, que l'équilibre soit atteint, et à ce moment imaginons avec M. Berthelot que l'on fasse communiquer le vase où l'on opère avec une enceinte contenant de la vapeur de phosphore à la même pression : il est évident que l'équilibre ne sera en rien troublé ; il dépend donc uniquement de la tension de la vapeur et non de son volume absolu.

L'examen plus approfondi de ces questions conduit à préciser la loi de la vitesse de transformation d'une manière numérique. C'est le but d'une théorie qui a été développée dans l'introduction de l'*Encyclopédie chimique* (tome I, 2e fascicule, p. 291, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1872, tome XXVII, p. 289) : il suffit de la mentionner ici.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AU PHOSPHORE.

Historique.

Kunkel, *Laboratorium chimicum* (Hambourg et Leipzig. 1716), page 660 ; — Boyle, *Philosophical Transactions*, n° 135, pages 196 et 428 ; — Homberg, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1692, page 101 ; — M. Hoefer, *Histoire de la Chimie*, tome II, pages 182 et 201 ; — Hellot, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, année 1737.

Phosphore ordinaire.

Propriétés physiques générales : Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI; — M. Desains, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXIII, page 149, et *Annales de Chimie et Physique*, 3e série, tome XXII, p. 439; — M. Person, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 318. — M. Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 55, et 3e série, tome XXVI, page 269. — Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIV, page 415. — MM. Pisati et de Franchis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1875, page 70, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIV, page 155. — M. H. Kopp, *Annales de Chimie et de Physique* année 1856, tome XLVII, page 293. — MM. Gladstone et Dale, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1860, tome LVIII, page 125. — M. Le Roux, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LI, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LXI, page 414.

Cristallisation : Buchner, *Repertorium für die Pharmacie*, tome XXV, page 481; — Mitscherlich, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXIV, page 270, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1855; — M. Blondlot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1866, tome LXIII, page 397.

Surfusion : Bellani, *Giornale di fisica*, année 1813; — H. Rose, *Annales de Poggendorff*, tome XXXII, page 469; — Kallhopfert, *Jahrbuch für praktische Pharmacie*, tome XXI, page 254; — Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1848, tome XXIV, p. 413; — M. Gernez, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXIII, page 217; — M. G. Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, tome XXIV, page 137; — MM. Hourton et Thomson, *Bulletin de la Société Chimique*, année 1875, tome XXIV, page 174.

Densité de vapeur : M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, année 1832, tome XLIX, page 211 et tome L, page 170; — MM. Henri Sainte-Claire Deville et Troost, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1860, tome LVIII, page 257.

Spectre du phosphore : M. Dusart, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLIII, page 1126; — MM. Plücker et Hittorf, *Philosophical Transactions*, année 1865; — M. Seguin, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1862, t. LIII; — MM. Christofle et Beilstein, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LVI, p. 399, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1864, 4e série, tome III; — M. A. Mitscherlich, *Annales de Poggendorff*, année 1864; — M. Salet, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXXIII, page 1056, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, tome XIII, page 289, et année 1871, tome XVI, page 197, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1873, tome XXVIII, page 56; — M. Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*, page 187.

Propriétés chimiques générales : Thenard, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXXI, page 109, et tome LXXXV, page 326; — Davy, *Philosophical Transactions*, année 1812, page 405; année 1818, page 316, et tome XIII, page 210; — Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques* (Paris, 1811, 2 volumes), tome I, page 187; — M. Oppenheim, *Bulletin de la Société chimique*, année 1864, tome I, page 163. — M. Damoiseau, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 29 novembre 1880, page 883.

Production d'ozone pendant l'oxydation lente : Schönbein, *Annales de Poggendorff*, tome LXXV, page 377; — Schroetter, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1852, page 332; — Meissner, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1862, page 51; — W. Schmid, *Journal für praktische Chemie*, tome XCVIII, page 414, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1867, tome VII, page 238; — M. Müller, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome III, page 84. — M. Leeds, *Bulletin de la Société chimique*, année 1881, tome XXXV, page 109.

Phosphorescence : Fourcroy, *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1788; — Berthollet, *Journal de l'École Polytechnique*, année 1797, 3e cahier, page 274; — Fourcroy et Vauquelin, *Annales de Chimie*, année 1797, tome XXI, page 189; — Brugnatelli, *Annales de Chimie*, tome XXIV, page 57; — Davy, *Philosophical Transactions*, années 1812 et 1818; — Graham, *Annales de Poggendorff*, tome XVIII, page 375; — Meissner, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1862; — Vogel, *Journal für praktische Chemie*, tome XIX, page 394; — Schroetter, *Mémoires de l'Académie des Sciences de Vienne*, année 1852, tome IX, pages 414-419; — Marchand, *Journal für praktische Chemie*, tome L, page 1, année 1850; — Fischer, *Journal für praktische Chemie*, tome XXXV, page 343, et tome XXXIX, page 48; — Müller, *Annales de Poggendorff*, tome CXLI, page 95; — M. Joubert, *Thèses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris*, juin 1874, et *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, année 1874.

Action sur l'organisme : Personne, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LVIII, page 549; — M. Thibaut, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1880, tome XC, p. 1173.

Phosphore rouge.

Nature du phosphore rouge : E. Kopp, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1844, tome XVIII, page 871 ; — Schroetter, *Berichte der Akademie zu Wien*, tome I, page 130; tome II; tome VI, page 58 ; tome VIII, page 241 ; tome IX, page 414 ; *Mémoires de l'Académie des Sciences de Vienne*, année 1848 ; *Annales de Poggendorff*, année 1850, tome LXXXI ; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXVIII ; *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tomes XXIV et XXXVIII ; *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, années 1847, 1848 et 1850.

Production par la lumière : Vogel, *Annalen der Physik von Gilbert*, tome XLV, page 63, et tome XLVIII, page 375, et *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXXXV, page 225 ; — M. Chevreul, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1871, tome LXXIII, page 1018 ; — M. Draper, *Bulletin de la Société de Photographie*, tome VIII, page 17 ; — M. Lallemand, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1870, tome LXX, page 182 ; — M. G. Lemoine, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, tome XXIV, pages 184 et 185.

Production par l'électricité : M. Grove, *Journal of the Chemical Society*, 2e série, tome I, page 263 ; — M. Hittorf, *Annales de Poggendorf*, année 1865, tome CXXI, § 6 ; — Schrœtter, *Journal de Physique*, juillet 1875.

Production par diverses réactions chimiques : M. Brodie, *Quarterly Journal of the Chemical Society*, 2e série, tome V, page 289, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, année 1853, tome XXXIX, page 492 ; — M. Hittorff, *Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI, page 333. — M. Wœhler, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLIV.

Phosphore rouge cristallisé : M. Hittorf. *Annales de Poggendorff*, années 1865, tome CXXVI, p. 5 ; — MM. Troost et Hautefeuille, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, tome II, p. 156.

Relations thermiques entre les états allotropiques du phosphore : Favre, *Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris*, année 1853, et *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, année 1853, tome XXIV. — M. Hittorff, *Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI ; — MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 748, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, tome II.

Propriétés physiques : Regnault, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1853, 3e série, tome XXXVIII.

Action sur l'organisme : M. Bussy, *Journal de Pharmacie*, année 1850, tome XIX ; — M. de Vrij, *Pharmaceutical Journal and Transactions*, tome X, page 497 ; — MM. Chevallier et Henri fils, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XLII, pages 272 et 341 ; — MM. Orfila et Rigout, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1856, tome XLII, page 201.

Propriétés chimiques : Schrœtter, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1848, tome XXIV : — Personne, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome XXXV, et *Journal de Pharmacie*, tome XXXII ; — M. A. Gautier. *Association française pour l'avancement des Sciences*, session de Bordeaux, année 1872, page 405.

Caractères généraux de l'allotropie du phosphore et relations avec son état dans les combinaisons : M. Berthelot. *Leçon à la Société chimique sur l'isomérie*, le 27 avril 1863 et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1857, tome XLIX, p. 475.

Phosphore blanc.

Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, année 1832, tome L, page 89 : — Mulder, *Journal für praktische Chemie*, tome XIII, page 383 ; — Marchand, *Journal für praktische Chemie*, tome XX, page 506 : — Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, tome XXVII, page 563 : — M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXI, page 857, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1866, tome III, page 206.

Phosphore noir.

M. Blondlot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LX, page 830, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome V, page 415 ; *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXX, page 856, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, tome XIV, page 196 ; — M. Ritter, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 192, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXI, page 151 ; — M. Paul Thenard, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, tome LXXVIII, page 1151 et année 1882, tome XCV, page 409 ; — M. Maumené, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1882, tome XCV, page 653.

Lois des transformations allotropiques du phosphore.

M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, année 1865, tome CXXVI ; — M. G. Lemoine, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1871, tome LXXIII, pages 797 et 837 ; *Annales de Chimie et de Physique*, année 1871, tome XXIV, page 129, et année 1872, tome XXVII, page 289 ; — MM. Troost et Hautefeuille, *Annales scientifiques de l'École normale*, année 1873, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1874, tome II.

COMBINAISONS
DU
PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE

Le phosphore forme avec l'oxygène plusieurs composés dont un seul, l'acide phosphorique, est nettement connu à l'état anhydre :

	Formules en équivalents.	Formules dans la notation atomique	
Acide phosphorique	$PhO^5,3HO$	$Ph\Theta^4H^3$	tribasique.
— hypophosphorique	$PhO^4,2HO$	$Ph\Theta^3H^2$	bibasique.
— phosphoreux	$PhO^3,3HO$	$Ph\Theta^3H^3$	bibasique.
— hypophosphoreux	$PhO,3HO$	$Ph\Theta^2H^3$	monobasique.
Oxyde de phosphore	$Ph^2O,2HO$	$Ph^4\Theta,2H^2O$	neutre ou faiblement acide.

Le caractère acide et le degré de basicité augmentent avec la proportion d'oxygène fixé sur le phosphore.

Les relations entre les équivalents et les densités de ces différents corps sont exprimées par les nombres suivants :

VOLUMES MOLÉCULAIRES
d'après M. Thomsen.

		Équivalent.	Poids spécifique à l'état liquide.	Volume moléculaire.
Acide phosphorique :	$PhO^5,3HO$	98	1,88 à 18°	52
— phosphoreux :	$PhO^3,3HO$	82	1,65 à 21°	50
— hypophosphoreux :	$PhO,3HO$	66	1,49 à 19°	44

Les principales données thermiques relatives aux combinaisons du phosphore avec l'oxygène sont les suivantes [1].

1. Les principaux nombres cités dans ces tableaux sont empruntés aux sources suivantes :
M. Thomsen : *Annales de Poggendorff*, tomes CXL et CL; *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIII, page 14, et principalement *Journal für praktische Chemie*, année 1875, tome II.
MM. Berthelot et Louguinine, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1876, tome IX.
M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, tome I, pages 359, 372, 385 et 526.
Il convient de citer encore les expériences de Graham sur la chaleur de combinaison de l'acide phosphorique et de l'acide arsénique avec les bases, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII. On doit mentionner enfin les recherches de MM. Favre et Silbermann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII.

CHALEURS DE FORMATION A PARTIR DES ÉLÉMENTS

d'après M. Thomsen.

Acides anhydres

(supposés solides).

Acide phosphorique :	$Ph + O^5$	$= PhO^5$	181 900 calories.
— arsénieux :	$As + O^3$	$= AsO^3$	77 000 —
— arsénique :	$As + O^5$	$= AsO^5$	110 000 —

Acides cristallisés

d'après M. Thomsen.

Acide phosphorique :	$Ph + H^3 + O^8$	$= PhO^5,3HO$	303 000 calories.
— phosphoreux :	$Ph + H^3 + O^6$	$= PhO^3,3HO$	228 000 —
— hypophosphoreux :	$Ph + H^3 + O^4$	$= PhO,3HO$	140 000 —

Acides fondus

d'après M. Thomsen.

Acide phosphorique :	$Ph + H^3 + O^8$	$= PhO^5,3HO$	300 000 calories.
— phosphoreux :	$Ph + H^3 + O^6$	$= PhO^3,3HO$	225 000 —
— hypophosphoreux :	$Ph + H^3 + O^4$	$= PhO,3HO$	138 000 —

Acides dissous

d'après M. Thomsen.

Acide phosphorique :	$Ph + H^3 + O^8 + Aq$	$= PhO^5,3HO + Aq$	305 000 calories.
— phosphoreux :	$Ph + H^3 + O^6 + Aq$	$= PhO^3,3HO + Aq$	228 000 —
— hypophosphoreux :	$Ph + H^3 + O^4 + Aq$	$= PhO ,3HO + Aq$	140 000 —

CHALEURS D'HYDRATATION

(rapportées à l'état solide)
d'après M. Thomsen.

Acide phosphorique :	$PhO^5 + 3HO$	$= PhO^5,3HO$	14 800 calories.
— arsénique :	$AsO^5 + 3HO$	$= PhO^5,3HO$	1 300 —

CHALEURS DE FORMATION A PARTIR DU PHOSPHORE, DE L'OXYGÈNE ET DE L'EAU

pris dans leur état actuel vers la température de 15°
d'après les nombres cités par M. Berthelot.

Les différences entre ces nombres et ceux du tableau précédent correspondent aux quantités de chaleur provenant de la formation de l'eau.

Acides cristallisés.

Acide phosphorique :	$Ph + O^5 + 3HO$	$= PhO^5,3HO$	200 000 calories.
— phosphoreux :	$Ph + O^3 + 3HO$	$= PhO^3,3HO$	125 000 —
— hypophosphoreux :	$Ph + O + 3HO$	$= PhO, 3HO$	37 400 —

Acides fondus.

Acide phosphorique :	$Ph + O^5 + 3HO$	$= PhO^5,3HO$	198 000	calories.
— phosphoreux :	$Ph + O^5 + 3HO$	$= PhO^5,3HO$	122 000	—
— hypophosphoreux :	$Ph + O + 3HO$	$= PhO,3HO$	55 000	—

Acides dissous.

Acide phosphorique :	$Ph + O^5 + 3HO + Aq$	$= PhO^5,3HO + Aq$	203 000	calories.
— phosphoreux :	$Ph + O^5 + 3HO + Aq$	$= PhO^5,3HO + Aq$	125 000	—
— hypophosphoreux :	$Ph + O + 3HO + Aq$	$= PhO,3HO + Aq$	37 200	—

CHALEURS DE FUSION ET TEMPÉRATURES DE FUSION

d'après M. Thomsen.

		Températures de fusion.	Chaleur de fusion.
Acide phosphorique :	$PhO^5,3HO$	38°,6	2500 calories.
— phosphoreux :	$PhO^5,3HO$	70°,1	3100 —
— hypophosphoreux :	$PhO,3HO$	17°,4	2500 —

CHALEURS DE DISSOLUTION

d'après M. Thomsen.

Les acides sont supposés pris à l'état cristallisé.

Acide phosphorique :	$PhO^5,3HO + Aq$	dégagement de chaleur	+ 2700 cal.
— phosphoreux :	$PhO^5,3HO + Aq$	absorption de chaleur	— 100 —
— hypophosphoreux :	$PhO,3HO + Aq$	absorption de chaleur	— 200 —

CHALEURS DE COMBINAISON AVEC LA SOUDE

d'après M. Thomsen.

Les acides et la soude caustique sont supposés pris tous deux à l'état de dissolution très étendue.

		1 éq. de soude. NaO	2 éq. de soude. 2NaO	3 éq. de soude. 3NaO
Acide phosphorique :	$PhO^5,3HO$	15000 cal.	27000 cal.	34000 cal.
— pyrophosphorique :	$PhO^5,2NaO$	14000 —	26000 —	» —
— métaphosphorique :	PhO^5,NaO	14000 —	» —	» —
Acide phosphoreux :	$PhO^5,3HO$	15000 —	28000 —	» —
Acide hypophosphoreux :	$PhO,3HO$	15000 —	» —	» —
Acide arsénique :	$AsO^5,3HO$	15000 —	28000 —	36000 —
Acide azotique :	AzO^5,HO	14000 —	» —	» —

Ces données thermiques pourraient donner lieu à un grand nombre de remar-

ques intéressantes, car ce sont elles qui servent de mesure aux affinités mises en jeu. Nous nous contenterons d'appeler l'attention sur les points suivants.

Les composés oxygénés du phosphore sont formés à partir des éléments avec un très grand dégagement de chaleur. C'est ce qui explique la grande stabilité de l'acide phosphorique, stabilité qui est un de ses principaux caractères chimiques.

L'acide hypophosphoreux exige pour sa formation beaucoup moins de chaleur que l'acide phosphoreux et l'acide phosphoreux lui-même moins de chaleur que l'acide phosphorique. C'est ce qui explique la tendance de l'acide hypophosphoreux à se changer en acide phosphoreux et celle de l'acide phosphoreux lui-même à se changer en acide phosphorique, dernier terme de saturation du phosphore par l'oxygène.

La quantité de chaleur dégagée par l'acide phosphorique anhydre lorsqu'il se combine à l'eau est très considérable et d'accord avec ce que l'expérience vulgaire apprend pour la grande affinité de l'acide phosphorique pour l'eau.

La quantité de chaleur dégagée par l'acide phosphorique trihydraté lorsqu'il se dissout dans l'eau est encore considérable, malgré celle qui a déjà été dégagée par la combinaison chimique entre l'eau et l'acide anhydre. Mais cette chaleur de dissolution est peu différente de celle qui correspond à la fusion ignée de l'acide phosphorique trihydraté.

Au point de vue de l'action des acides oxygénés du phosphore sur les bases, les données thermiques confirment entièrement les caractères résultant des données purement chimiques. Ainsi l'acide métaphosphorique et l'acide hypophosphoreux ont absolument le caractère d'acides monobasiques, car 2 et 3 équivalents de soude ne produisent pas plus de chaleur qu'un seul[1].

Il est assez curieux que l'acide phosphorique, lorsqu'on le fait réagir sur un seul équivalent de soude dégage une quantité de chaleur qui est presque égale à celles qu'on obtient avec l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, l'acide arsénique et même l'acide azotique.

Quant à l'action du 2e et du 3e équivalent de base sur l'acide phosphorique et sur l'acide arsénique, il résulte des études thermiques détaillées de M. Thomsen et de M. Berthelot, qu'elle est très-différente de celle du 1er; en réalité, les acides polybasiques du phosphore et de l'arsenic ont des caractères particuliers différents des acides polybasiques proprement dits : nous reviendrons tout à l'heure sur ce point important.

Les composés oxygénés du phosphore appartiennent en général au même type que les composés analogues de l'arsenic et de l'antimoine et offrent avec eux des analogies marquées. Les phosphates et les arséniates sont isomorphes. L'un des exemples les plus remarquables de cet isomorphisme est le groupe des *apatites* :

$$3(PhO^5,3CaO) + CaCl$$
$$3(PhO^5,3PbO) + PbCl$$

où le phosphore peut être remplacé en toutes proportions par l'arsenic.

1. Pour l'acide métaphosphorique (PhO^5,HO), les expériences de M. Thomsen indiquent en réalité un certain dégagement de chaleur supplémentaire avec le 2e équivalent de soude, mais il s'explique très nettement, comme le remarque ce savant, par le fait du changement de l'acide métaphosphorique en acides pyrophosphorique et phosphorique trihydraté dans les dissolutions très étendues.

ACIDE PHOSPHORIQUE

ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

PhO^5, soit $P^2\Theta^5$ en notation atomique.

Propriétés. — L'acide phosphorique anhydre est solide et blanc : il se présente ordinairement sous la forme de flocons amorphes très légers, ayant l'aspect de la neige.

Il est volatil vers le rouge lorsqu'il ne contient pas de trace d'eau. (M. Lautemann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXIII, page 240, et *Répertoire de chimie appliquée*, tome II, p. 172). Il est surtout entraîné avec une extrême facilité par un courant de gaz.

L'acide phosphorique anhydre est remarquable par son extrême affinité pour l'eau. Il est très déliquescent et ne peut être conservé dans des vases soigneusement fermés. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il fait entendre un sifflement aigu et produit une grande élévation de température ; néanmoins une portion résiste assez longtemps à l'action de l'eau. La dissolution renferme l'acide métaphosphorique PhO^5,HO. La chaleur est impuissante à enlever cet équivalent d'eau.

L'acide phosphorique anhydre ne rougit le papier de tournesol qu'après avoir absorbé de l'eau.

Il peut coexister avec la soude anhydre NaO quand on les mélange intimement en poudre fine à la température ordinaire, mais une élévation de température de moins de 100° suffit pour déterminer la combinaison instantanée avec une violence remarquable. (MM. E. Solvay et R. Lucion, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1877, tome LXXXV, page 1166.)

La grande affinité de l'acide phosphorique pour l'eau le fait employer comme desséchant, et on ne saurait trop le recommander sous ce rapport. Les dessiccations dans le vide se terminent beaucoup plus rapidement en présence de l'acide phosphorique anhydre qu'en présence de l'acide sulfurique. Lorsqu'il s'agit de dessécher un gaz, l'acide phosphorique est d'un emploi moins commode. On peut cependant s'en servir assez facilement en ayant recours à quelques dispositions spéciales. Schroetter a proposé, pour obtenir l'acide phosphorique à un état convenable, de brûler du phosphore rouge dans l'oxygène : on introduit 1 ou 2 grammes de phosphore rouge dans un tube, puis une longueur de 5 à 6 centimètres de pierre ponce calcinée bien sèche ; on chauffe légèrement dans un courant d'air ou d'oxygène ; l'acide phosphorique produit, très divisé, tapisse toute la surface de la pierre ponce (Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1853, tome XXXVIII, page 131). — On peut encore rouler des morceaux de pierre ponce parfaitement sèche dans de l'acide phosphorique anhydre récemment préparé, que l'on met dans un flacon bouché à l'émeri. En agitant, la pierre ponce s'imprègne

d'acide phosphorique : on introduit les morceaux ainsi obtenus dans des tubes préparés à l'avance et fermés à l'une de leurs extrémités : lorsqu'ils sont remplis, on étire et l'on ferme à la lampe l'autre extrémité. Quand on veut se servir de ces tubes, on n'a qu'à les ouvrir en donnant un trait de lime et on y fait passer le gaz à dessécher en les maintenant horizontaux (M. Dervin).

L'acide phosphorique sert encore, en raison de sa grande affinité pour l'eau, pour produire différents phénomènes chimiques de déshydratation. C'est ainsi qu'en le chauffant avec de l'acide sulfurique monohydraté, on obtient de l'acide sulfurique anhydre : avec l'acide azotique monohydraté, on peut de même préparer l'acide azotique anhydre. En chimie organique, les amides, chauffés avec de l'acide phosphorique anhydre, se changent en nitriles.

Malgré sa grande stabilité, l'acide phosphorique anhydre est réduit au rouge par le charbon, en donnant du phosphore et de l'oxyde de carbone. Il est réduit aussi à chaud par divers métaux.

La fixité de l'acide phosphorique le rend propre, d'après les lois de Berthollet, à décomposer sous l'influence de la chaleur un grand nombre de sels dont les acides sont plus volatils. C'est ainsi que les sulfates cèdent leur base à l'acide phosphorique.

Le chlorure de sodium chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre donne de l'oxychlorure de phosphore.

Préparation. — L'acide phosphorique anhydre s'obtient en faisant brûler du phosphore dans de l'air bien sec (Margraf).

I. — L'expérience peut se faire en introduisant un fragment de phosphore enflammé sous une cloche contenant de l'air desséché au moyen de morceaux de chaux qu'on y a laissés séjourner. On peut disposer la cloche sur une cuve à mercure ou simplement sur une assiette. On voit se déposer sur les parois des flocons neigeux d'acide phosphorique ; il faut les recueillir rapidement.

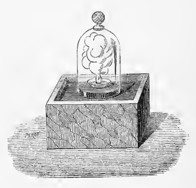


Fig. 104.

II. — Lorsqu'on veut préparer des quantités un peu considérables d'acide phosphorique, il faut rendre cette opération continue. M. Delalande a indiqué à cet effet

l'appareil figuré ei-dessous (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 118). La combustion se fait dans un grand ballon portant deux tubulures latérales : par l'une d'elles, arrive un eourant d'air see, produit par exemple au moyen d'un soufflet ; par l'autre, sort l'acide phosphorique anhydre qui va se eondenser dans un grand flacon à deux tubulures suivi, s'il est nécessaire, d'autres réeipients ; les tubes de communieation doivent être très-larges pour éviter les obstruetions. Le eol du ballon porte un bouchon traversé par un large tube de verre à la partie inférieure duquel est suspendue par des fils métalliques une petite eapsule de poreelaine ou un petit têt en terre destinés à reeevoir le phosphore. On laisse tomber dans la eapsule un fragment de phosphore auquel on met le feu par une tige de fer ehauffée et l'on ferme le tube avec un petit bouehon. Quand le fragment de phosphore a entièrement brûlé, on en introduit un autre par le tube et l'on peut continuer ainsi jusqu'à ee qu'on ait préparé une provision eonvenable du produit.

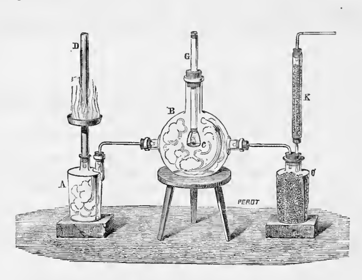


Fig. 105.

B — Ballon à trois tubulures où se fait la combustion du phosphore.
G — Large tube de verre, à l'extérieur duquel est suspendue une capsule *c* où l'on fait brûler du phosphore.
K et C — Appareils desséchants contenant du chlorure de calcium ou de la ponce sulfurique.
A — Flacon à deux tubulures destiné à retenir l'acide phosphorique anhydre entraîné.
D — Tube de cuivre qui peut être chauffé avec de l'esprit-de-vin ou du charbon, au moyen d'un plateau latéral, de manière à déterminer un courant d'air.

Cet appareil peut être simplifié, de manière à éviter l'emploi d'un ballon tubulé de grandes dimensions qui coûte eher et qui easse quelquefois par suite de la grande chaleur dégagée. Nous employons une vieille tourille en verre eoupée suivant une seetion à peu près horizontale et lutée avec du plâtre sur une plaque de marbre

ou sur tout autre plan horizontal : la disposition devient alors celle qui est indiquée ci-dessous.

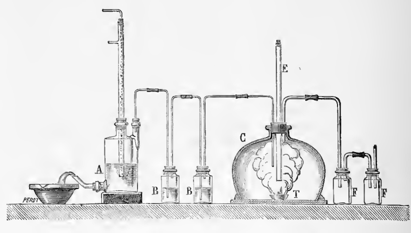


Fig. 106.

A Flacon de trois litres. Trompe soufflante établissant le courant d'air.
B, B Flacons desséchants, contenant de l'acide sulfurique.
C Tourille coupée suivant une section horizontale et servant à la combustion ; elle repose sur une plaque de marbre ou sur tout autre plan horizontal et est lutée avec du plâtre.
T Têt en terre recevant le phosphore que l'on introduit par le tube E.
F, F Bocaux de un litre où se dépose l'acide phosphorique entraîné par le courant d'air.

M. Grabowski opère la combustion du phosphore dans une boîte cylindrique en tôle communiquant à la partie intérieure avec un bocal où s'amasse l'acide phosphorique produit. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXXXVI, p. 119, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1866, tome V, p. 352.)

L'acide phosphorique obtenu par ces différents procédés est souvent mêlé d'acide phosphoreux ou même de phosphore très divisé ; pour l'en débarrasser, on peut le chauffer dans de l'oxygène sec.

DISTINCTION DES PRINCIPAUX HYDRATES DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE.

Existence de plusieurs acides phosphoriques. — L'acide phosphorique, en s'unissant à l'eau, forme trois hydrates distincts :

$$PhO^5, HO \qquad PhO^5, 2HO \qquad PhO^5, 3HO.$$

Ces hydrates constituent trois acides véritablement distincts : les sels qu'ils forment sont différents, et l'eau peut y jouer le rôle d'eau basique, d'*eau de constitution*.

Ces faits ont été mis en lumière par une expérience fondamentale de Graham qui doit toujours se répéter dans les cours. Prenons du phosphate de soude ordinaire du commerce : il contient 25 équivalents d'eau et a pour formule

$$PhO^5, 2NaO + 25HO.$$

En chauffant ce sel, pris à l'état solide, les équivalents d'eau disparaissent succes-

sivement, mais tant que le dernier équivalent d'eau n'a pas été éliminé, il ne résulte de cette déshydratation aucun changement chimique : en remettant le sel desséché en contact avec l'eau, il reprend exactement ses propriétés primitives : les 24 premiers équivalents d'eau n'ont ainsi que le rôle d'eau de cristallisation ; elle forme une combinaison éphémère et de simple *superposition* avec l'édifice moléculaire principal. — Mais chauffons le sel assez fortement pour enlever le dernier équivalent d'eau, ce qui a lieu dès 300° environ et ce qui peut se faire dans un simple tube d'essai, placé sur une lampe à alcool : les propriétés du sel se trouvent profondément modifiées lorsque nous le remettons en dissolution dans l'eau. Avant la calcination, la dissolution précipitait en jaune par l'azotate d'argent : après la calcination, elle précipite en blanc : de plus, la composition des deux précipités de phosphates d'argent est différente. Il faut donc conclure que la simple action de la chaleur a modifié les propriétés chimiques et la capacité de saturation de l'acide phosphorique. Dans le sel primitif, le dernier équivalent d'eau avait un rôle tout à fait différent de l'eau de cristallisation : ce dernier équivalent était de l'eau basique, de l'*eau de constitution ;* aussi lui fait-on habituellement une place à part dans la formule du sel en écrivant non pas $PhO^5, 2NaO, 25\,HO$, mais bien :

$$PhO^5, 2NaO, HO + 24\,HO.$$

L'analyse a montré que les deux réactions distinctes exercées sur l'azotate d'argent avant et après calcination s'expriment par les équations suivantes :

$$PhO^5, 2\,NaO, HO + 3\,(AgO, AzO^5) = PhO^5, 3\,AgO + 2\,(NaO, AzO^5) + (AzO^5, HO)$$
Phosphate jaune.

$$PhO^5, 2\,NaO, + 2\,(AgO, AzO^5) = PhO^5, 2\,AgO + 2\,(NaO, AzO^5)$$
Phosphate blanc.

Dans la première expérience, la liqueur, après la précipitation, devient acide : dans la seconde, elle reste neutre.

Le phosphate de soude ordinaire du commerce que l'on a employé est un phosphate tribasique : le produit de sa calcination a reçu le nom de *pyrophosphate.*

On pourrait, par des expériences analogues, manifester la distinction à établir entre les pyrophosphates et les métaphosphates.

Ces mêmes différences de propriétés chimiques, que nous venons de constater pour les différents états des phosphates, se retrouvent pour les acides libres qui leur correspondent. Ainsi :

L'acide phosphorique monohydraté (PhO^5, HO) ou acide *métaphosphorique, coagule l'albumine ;* il précipite en *blanc* l'azotate d'argent, même à l'état de liberté ;

L'acide phosphorique bihydraté ($PhO^5, 2HO$) ou acide *pyrophosphorique, ne coagule pas l'albumine ;* il précipite en *blanc* l'azotate d'argent, mais seulement après avoir été neutralisé par une base ;

L'acide phosphorique trihydraté ($PhO^5, 3\,HO$) ou acide phosphorique normal, *ne coagule pas l'albumine,* contrairement à ce qui a lieu pour presque tous les autres acides forts (acide azotique, acide sulfurique, acide chlorhydrique) ; il précipite en *jaune* l'azotate d'argent, mais seulement après avoir été neutralisé par une base.

Ces trois hydrates peuvent former des sels où ils sont neutralisés par différentes bases, l'eau pouvant d'ailleurs y jouer le rôle d'eau basique ou eau de constitution. On peut ainsi représenter tous les phosphates par le tableau suivant :

1° Métaphosphates, correspondant à PhO^5, HO :

$$PhO^5, MO ;$$

2° Pyrophosphates, correspondant à $PhO^5, 2HO$:

$$PhO^5, 2MO$$
$$PhO^5, MO, HO ;$$

3° Phosphates tribasiques, correspondant à $PhO^5, 3HO$:

$$PhO^5, 3MO$$
$$PhO^5, 2MO, HO$$
$$PhO^5, MO, 2HO.$$

Il peut dans le même sel entrer deux bases distinctes ; c'est ainsi que l'on connaît un pyrophosphate de soude et d'ammoniaque PhO^5, NaO, AzH^4O qui, par calcination, donnera un métaphosphate de soude. De même, on connaît un phosphate de soude et d'ammoniaque $PhO^5, 2NaO, AzH^4O$ où l'ammoniaque tient la place de l'eau basique contenue dans le phosphate de soude ordinaire du commerce.

Le métaphosphate de soude PhO^5, NaO se prépare ordinairement en fondant au rouge un mélange à équivalents égaux de phosphate de soude du commerce et de phosphate d'ammoniaque :

$$PhO^5, 2NaO, HO + PhO^5, 2AzH^4O, HO = 2(NaO, PhO^5) + 2AzH^3 + 4HO.$$

Les phosphates de chaux, si importants aujourd'hui comme engrais, sont des phosphates tribasiques correspondant, suivant les cas, aux trois formules suivantes :

$PhO^5, 3CaO$, insoluble dans l'eau, formant les phosphates naturels.

$PhO^5, 2CaO, HO$, insoluble dans l'eau, et souvent employé dans les engrais artificiels.

$PhO^5, CaO, 2HO$, soluble dans l'eau, appelé vulgairement phosphate acide de chaux ou superphosphate.

Exposé historique sommaire des expériences relatives aux différents hydrates d'acide phosphorique et aux théories qui s'y rattachent. — Les faits généraux qui viennent d'être exposés n'ont été découverts que peu à peu et ont donné lieu à des considérations théoriques très variées.

On savait depuis longtemps que l'acide phosphorique ordinaire n'a pas la propriété de précipiter l'albumine, mais qu'après avoir calciné sa dissolution, on a, en reprenant par l'eau, une liqueur coagulant l'albumine avec la même facilité que l'acide azotique. On avait reconnu en outre qu'une dissolution d'acide phosphorique calcinée, abandonnée à elle-même, perd la propriété de précipiter l'albumine, et peut reprendre cette propriété après une nouvelle calcination.

Clark, en 1828, avait observé que le phosphate de soude ordinaire, qui forme

un précipité jaune dans les sels d'argent, précipite ces sels en blanc après avoir été calciné au rouge[1]. Ce chimiste, croyant que les précipités jaune et blanc formés dans les sels d'argent par les phosphates avaient la même composition, introduisit dans la science l'idée de l'*isomérie*, d'après laquelle deux corps formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, peuvent néanmoins offrir des propriétés différentes. L'idée d'isomérie s'appuyait du reste sur des expériences très précises que M. Chevreul avait faites antérieurement sur l'albumine et qui avaient démontré que l'albumine coagulée par la chaleur ou évaporée dans le vide a la même composition, tout en ayant des propriétés différentes.

Cependant les analyses de Clark, qui avaient fait naître l'idée de l'isomérie, étaient inexactes. M. Graham démontra, par des analyses rigoureuses, que l'acide phosphorique et le phosphate de soude n'ont pas la même composition avant et après la calcination ; il en résultait que la différence de leur action sur l'albumine ou sur les sels d'argent vient simplement de ce que leur composition n'est pas la même et de ce qu'elle diffère par une certaine proportion d'eau enlevée par la chaleur. M. Graham fit paraître alors sur les hydrates de l'acide phosphorique un travail qui est resté classique et dont nous avons résumé tout à l'heure les principaux résultats (*Philosophical Transactions*, année 1833, page 253, et *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVIII, page 88).

Henri Rose fit aussi des recherches étendues sur le même sujet (*Annales de Poggendorff*, tome LXXVI, page 1).

La découverte de Graham établit nettement pour la chimie minérale la notion des acides polybasiques ou polyatomiques.

Liebig étendit les considérations de Graham à un grand nombre d'acides organiques. Pendant longtemps, les sels qu'on appelait neutres étaient regardés comme formés de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de base. Cette règle n'est plus applicable à tous les sels, puisque un phosphate neutre contient 3 équivalents de base et un pyrophosphate 2 équivalents. Il devient nécessaire de séparer les acides en acides monobasiques, bibasiques ou tribasiques, suivant qu'ils s'unissent à 1, 2, 3 équivalents de base pour former des sels neutres. D'après ces définitions, l'acide métaphosphorique est un acide monobasique, l'acide pyrophosphorique est bibasique, l'acide phosphorique ordinaire est tribasique.

Les dérivés obtenus par M. Fremy en enlevant successivement, par l'action de la chaleur, un certain nombre d'équivalents d'eau à l'acide tartrique, fournissent en chimie organique un exemple très-net d'un cas analogue.

Regnault, en exposant les découvertes de Graham, insistait sur la considération du *principe de la conservation du groupement moléculaire*. Voici comment il s'exprime à cet égard (*Cours élémentaire de chimie*, 4e édition, tome II, page 168) :

« Les molécules de l'acide phosphorique ordinaire et des phosphates tribasiques consistent en des groupements formés par 1 équivalent d'acide phosphorique et 3 équivalents de base. Ces groupements, ou systèmes moléculaires, jouissent d'une certaine stabilité, et ont une grande tendance à se conserver. Dans toutes les doubles

1. *Edinburgh Journal of Science*, tome VII, page 298.

décompositions, les trois équivalents de la base primitive sont remplacés totalement ou partiellement par des quantités équivalentes d'autres bases, mais le groupement tribasique persiste toujours. Cependant, si le phosphate tribasique renferme des bases volatiles, de l'eau ou de l'ammoniaque, la chaleur pourra les chasser; le groupement tribasique sera détruit, et il se formera un groupement bibasique ou un groupement monobasique. S'il se dégage un seul équivalent de base, il se formera un groupement bibasique, et ce groupement une fois formé aura une *tendance à la conservation*, aussi grande que le groupement tribasique. Dans les réactions opérées au milieu de l'eau, le groupement ne se modifie que par double décomposition, par voie de substitution. Ses équivalents de base sont remplacés par des équivalents d'autres bases, mais le groupement bibasique se conserve. »

La même chose peut se dire du groupement monobasique....

« Ainsi ces trois groupements se conserveront invariables dans toutes les réactions faibles. Mais ils pourront passer de l'un à l'autre dans les réactions énergiques. Nous avons vu que la chaleur pouvait transformer le groupement tribasique en groupements bibasique et monobasique; on peut faire l'inverse, et transformer ces derniers groupements en groupement tribasique. Il suffit de les fondre avec un excès d'une base puissante, de potasse ou de soude, par exemple. Sous l'influence de ces bases, qui ont une grande affinité pour les acides, l'acide phosphorique se combine avec la plus grande quantité de base possible, et constitue le groupement tribasique. Cette transformation ne se fait cependant pas par voie humide à la température ordinaire, parce que la tendance du système moléculaire à la stabilité y met obstacle, et qu'il faut une haute température pour la détruire. »

M. Thomsen et surtout MM. Berthelot et Louguinine ont dans ces dernières années précisé davantage le caractère polybasique de l'acide phosphorique par leurs recherches de thermochimie[1].

En déterminant les quantités de chaleur dégagées successivement par la réaction de trois équivalents d'une base avec cet acide, on reconnaît que ces trois équivalents de base dégagent des quantités de chaleur de plus en plus faibles. Ils sont donc unis à l'acide phosphorique à des titres différents. Le premier est comparable à la base des azotates ou des chlorures alcalins, c'est-à-dire de sels constitués par des acides forts; le deuxième est comparable à la base des carbonates et des borates; le troisième à la base des alcoolates alcalins. Il y a plus : l'action de la soude se prolonge au delà du troisième équivalent; elle se traduit avec le quatrième et même avec le cinquième équivalent, par des dégagements de chaleur décroissants, contrairement à ce qui arrive pour les sels neutres des acides forts, chlorhydrique, azotique, sulfurique. Le phosphate tribasique serait comparable, à ce point de vue, aux sels décomposés partiellement par l'eau, tels que les borates alcalins, le carbonate d'ammoniaque et les alcoolates alcalins.

L'action de l'eau atteste de même une décomposition progressive du phosphate tribasique de soude. Avec l'ammoniaque, le troisième équivalent basique ne se combine pas à l'acide phosphorique; ou, s'il est combiné dans les premiers mo-

1. M. Thomsen, *Annales de Poggendorff*, année 1870, tome CL; MM. Berthelot et Longuinine, *Annales de chimie et de physique*, année 1876, tome IX, page 23.

ments, le troisième équivalent ne demeure pas uni définitivement à l'acide ; mais il s'en sépare peu à peu de lui-même et complètement[1].

MM. Berthelot et Louguinine concluent de ces expériences que l'acide phosphorique n'est pas un acide tribasique proprement dit. Il n'est pas non plus un acide bibasique, au même titre que les acides sulfurique, oxalique et tartrique : en effet, le second équivalent de base n'est pas neutralisé par l'acide phosphorique, comme le montrent les essais alcalimétriques, et il est séparable entièrement par les acides chlorhydrique et azotique. « S'il fallait définir l'acide phosphorique par ces caractères précis qui appartiennent à la fonction acide en chimie organique, il conviendrait de le regarder comme un acide monobasique à fonction mixte. »

Hydrates d'acide phosphorique dans la notation atomique. — Dans la notation atomique, les formules des différents hydrates d'acide phosphorique sont un peu plus compliquées que dans la notation par équivalents. Le poids atomique de l'oxygène étant égal à 16, les trois acides deviennent :

$P^2\Theta^5,3H^2\Theta$, acide phosphorique,
$P^2\Theta^5,2H^2\Theta$, acide pyrophosphorique,
$P^2\Theta^5,H^2\Theta$, acide métaphosphorique,

mais pour suivre les règles de la théorie atomique, on les écrit :

$P\Theta^4H^3$, acide phosphorique ordinaire ou *orthophosphorique*, soit $P\Theta\,(\Theta H)^3$;
$P^2\Theta^7H^4$, acide pyrophosphorique ou *paraphosphorique;*
$P\Theta^3H$, acide métaphosphorique.

L'acide pyrophosphorique est un acide intermédiaire qui représente en quelque sorte le résultat de l'union des acides méta et ortho-phosphorique :

$$P\Theta^3H + P\Theta^4H^3 = P^2\Theta^7H^4,$$

L'acide pyrophosphorique *doit* être alors considéré comme un acide tétrabasique[2].

1. Il convient cependant de rappeler que d'après M. Lamy, le phosphate d'ammoniaque tribasique se fabrique pour les besoins de l'industrie. (M. Lamy, *Bulletin de la Société d'Encouragement*, année 1874, et *Bulletin de la Société Chimique de Paris*, année 1874, t. XXI, p. 331.)

2. On fait valoir à l'appui de cette fonction d'acide tétrabasique la composition de certains pyrophosphates, et surtout l'existence des *acétopyrophosphoreux* et *acétopyrophosphorique* découverts par M. Mentschutkine (Voir plus loin, à l'acide phosphoreux, page 342). Cet acide acétopyrophosphorique correspond à l'action d'un seul équivalent d'acide acétique sur deux équivalents d'acide pyrophosphorique.

Sa formule est donc en équivalents : $Ph^2(C^4H^3O^2)H^3O^{14} = 2(PhO^5,2HO) + C^4H^4O^4 - H^2O^2$
et dans la notation atomique $Ph^2(\text{Ȼ}^2H^3\Theta)H^3\Theta^7$

soit

$$\begin{array}{l} P\Theta \left\{ \begin{array}{l} \Theta H \\ \Theta H \\ \Theta \end{array} \right. \\ \qquad\quad | \\ P\Theta \left\{ \begin{array}{l} \Theta \\ \Theta.\text{Ȼ}^2H^3\Theta \\ \Theta H \end{array} \right. \end{array}$$

Il est clair que dans la notation par équivalents on peut, si l'on veut, tout aussi bien que dans la notation atomique, considérer l'acide pyrophosphorique comme tétrabasique : il suffit pour cela de doubler sa formule habituelle, en le considérant comme une combinaison des acides métaphosphorique et orthophosphorique.

L'acide phosphorique ordinaire $P\Theta^4H^3$ perd une molécule d'eau $H^2\Theta$ par la calcination et fournit l'acide métaphosphorique $P\Theta^3H$. Il forme trois séries de sels, suivant que 1, 2 ou 3 atomes d'hydrogène sont remplacés par leur équivalent d'un métal monoatomique. Les sels de sodium, par exemple, sont $P\Theta^4H^2Na$, $P\Theta^4HNa^2$ et $P\Theta^4Na^3$.

Le premier étant soumis à la calcination, abandonne les éléments d'une molécule d'eau et se transforme en métaphosphate :

$$P\Theta^4H^2Na - H^2\Theta = P\Theta^3Na.$$

Le second, qui est le phosphate de soude ordinaire du commerce, perd également les éléments de l'eau par la calcination ; mais comme il ne renferme qu'un seul atome d'hydrogène, il en faut 2 molécules pour donner 1 molécule d'eau, et le sel qui en résulte est un pyrophosphate :

$$2\,P\Theta^4HNa^2 - H^2\Theta = P^2\Theta^7Na^4.$$

Changements réciproques des trois hydrates d'acide phosphorique et de leurs sels. — Les trois hydrates d'acide phosphorique peuvent se transformer les uns dans les autres par l'action de l'eau et de la chaleur.

L'acide phosphorique anhydre PhO^5, mis en contact avec l'eau froide, donne l'acide métaphosphorique (PhO^5,HO) : avec l'eau bouillante, il donne l'acide phosphorique normal ($PhO^5,3HO$).

Inversement, l'acide phosphorique normal ($PhO^5 3HO$), chauffé vers une température de 215°, se change en acide pyrophosphorique ($PhO^5,2HO$) : chauffé au rouge, il se change en acide métaphosphorique PhO^5,HO. On sait que ce dernier équivalent d'eau ne peut pas être chassé par la chaleur et que l'acide phosphorique anhydre ne peut pas être obtenu en partant de ses hydrates.

Des transformations analogues ont lieu pour les sels formés des trois hydrates.

Les phosphates tribasiques dans lesquels l'un des trois équivalents de base est volatil (eau ou ammoniaque) donnent un pyrophosphate $PhO^5,2MO$ par la calcination. Si maintenant on forme avec ce dernier un pyrophosphate où l'un des 2 équivalents de base soit volatil (eau ou ammoniaque), on pourra par une nouvelle calcination le changer en métaphosphate.

Inversement, les métaphosphates et les pyrophosphates peuvent dans diverses circonstances, en fixant de l'eau ou des oxydes métalliques, se changer en phosphates tribasiques.

Des transformations semblables se produisent par divers réactifs chimiques.

La silice, mélangée avec un phosphate tribasique $PhO^5,3MO$, le change par la calcination en un métaphosphate :

$$PhO^5,3NaO + 2\,SiO^2 = 2(NaO,SiO^2) + PhO^5,NaO.$$

L'acide sulfurique ou l'acide borique, réagissant à une température modérée sur les pyrophosphates, peuvent les changer en phosphates tribasiques. Cette réaction, sur laquelle nous reviendrons plus loin, a lieu par l'intermédiaire de sels mixtes qui sont ensuite décomposés par l'eau (M. Prinvault).

ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

ou acide paraphosphorique.

$PhO^5,2HO$, soit $P^2\Theta^7H^4$ en notation atomique.

Propriétés. — L'acide pyrophosphorique amené au maximum de concentration constitue une masse tantôt vitreuse et molle (Graham), tantôt opaque et demi-cristalline; il peut alors cristalliser avec 2 équivalents d'eau (M. Péligot, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXXIII, page 286).

Cet acide est, sous tous les rapports, intermédiaire entre l'acide métaphosphorique et l'acide phosphorique normal :

$$2(PhO^5,2HO) = PhO^5,HO + PhO^5,3HO.$$

Il se change en acide métaphosphorique quand on le chauffe fortement. Inversement, il se change en acide phosphorique normal assez rapidement lorsqu'on chauffe sa dissolution. A la température ordinaire, cette dissolution est au contraire très-stable, car d'après Graham on peut la conserver pendant six mois entiers.

L'acide pyrophosphorique est caractérisé par les réactions suivantes :

Il ne coagule pas l'albumine.

Il précipite en blanc l'azotate d'argent, mais seulement quand on a neutralisé la dissolution en ajoutant un alcali.

Il précipite également en blanc le chlorure de baryum, lorsqu'on a neutralisé la dissolution.

Caractères généraux des pyrophosphates. — Les pyrophosphates alcalins sont seuls solubles; ils ont une réaction alcaline. Les autres pyrophosphates sont insolubles et s'obtiennent facilement par double décomposition.

Les pyrophosphates se changent facilement en phosphates tribasiques quand on les chauffe avec les précautions convenables en présence de l'eau en tube scellé vers 280° (M. Alvaro Reynoso, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XXXIV, page 795). Il peut alors se présenter deux cas.

Si la base du pyrophosphate donne un phosphate soluble, il se forme un phosphate neutre correspondant au phosphate de soude du commerce :

$$PhO^5,2KO + HO = PhO^5,HO,2KO.$$

Si la base du pyrophosphate forme un phosphate insoluble, ce phosphate se précipite et il reste un phosphate acide en dissolution; cette transformation est très nette pour le phosphate d'argent, car le pyrophosphate est blanc, tandis que le phosphate tribasique est jaune :

$$2(PhO^5,2AgO) + 2HO = PhO^5,3AgO + PhO^5,2HO,AgO.$$

Enfin, il peut se faire que le phosphate acide qui tend à se produire dans les

réactions de ce genre soit susceptible de se décomposer par la chaleur ; alors il donne un phosphate tribasique et de l'acide phosphorique qui reste en dissolution. C'est ce qui a lieu en partant du pyrophosphate de chaux :

$$3(PhO^5,CaO,2HO) = PhO^5,3CaO + 2(PhO^5,3HO).$$

Le passage inverse d'un phosphate tribasique à un pyrophosphate par voie humide a été constaté par M. Hürtzig et Geuther (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVII, p. 359). On évapore une solution de phosphate tribasique d'argent dans de l'acide phosphorique ; au bout de quelque temps, il se dépose quelques parcelles blanches que l'on sépare. L'eau mère, concentrée de nouveau, se prend par le refroidissement en un sirop épais. On traite par l'éther : il se sépare du pyrophosphate d'argent $PhO^5,2AgO$ sous forme d'une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool de manière à enlever l'excès d'acide phosphorique. Il est probable qu'il s'est formé d'abord le phosphate $(2AgO,HO,PhO^5)$, qui, perdant de l'eau, s'est changé en pyrophosphate.

Calcinés dans un courant d'hydrogène, les pyrophosphates des métaux réductibles par la chaleur seule donnent du métal, de l'eau et de l'acide métaphosphorique. Ceux des métaux réductibles par l'hydrogène donnent un phosphure métallique. Ceux des autres métaux donnent des phosphates ordinaires et de l'acide phosphorique anhydre qui se réduit plus ou moins (M. Struve, *Répertoire de Chimie pure*, tome II, page 34).

Un grand nombre de pyrophosphates métalliques sont solubles dans un excès de pyrophosphates alcalins, par exemple : le pyrophosphate de fer dans le pyrophosphate de soude, le pyrophosphate de manganèse dans les pyrophosphates de potasse et de soude, etc. En outre, différents chimistes ont décrit des pyrophosphates acides[1].

MM. Fleitmann et Henneberg, en fondant des pyrophosphates alcalins avec des quantités convenables de métaphosphates, ont obtenu des sels intermédiaires (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXVIII, page 99) :

Pyrophosphate.	$PhO^5,2NaO$ soit	$3PhO^5,6NaO$
1er sel de MM. Fleitmann et Henneberg. .	. . . .	$4PhO^5,6NaO$
2e sel — —	. . . .	$5PhO^5,6NaO$
Métaphosphate.	PhO^5,NaO, soit	$6PhO^5,6NaO$

M. Prinvault a constaté que les pyrophosphates peuvent se changer en phosphate tribasiques sous l'influence de l'acide borique et de l'acide sulfurique, par l'intermédiaire de sels à acide double (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1872, tome LXXIV, page 1249). Voici le résumé de ces recherches.

1° « L'acide borique étant fondu avec du pyrophosphate de soude, on trouve, en reprenant par l'eau le produit de la réaction, qu'il s'est formé du phosphate de

[1] Persoz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, p. 315; Schwartzenberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXV, p. 133 ; Fleitmann et Henneberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXV, p. 487 ; Baer, *Annales de Poggendorff*, tome LXXV, page 152 ; Pahl, *Bulletin de la Société chimique*, année 1873, tome XIX, page 115.

soude ordinaire. Le pyrophosphate a donc absorbé un équivalent d'eau de constitution sous l'influence de l'acide borique. L'expérience prouve que 1 équivalent d'acide borique agit sur 1 équivalent de pyrophosphate. Donc la combinaison $PhO^5,2HO,BoO^3$, qui ne peut être caractérisée par l'analyse parce qu'elle est détruite par l'eau et l'alcool, est définie parce qu'elle correspond à l'action complète de l'acide borique sur le pyrophosphate.

« Il reste à résoudre cette question : Comment l'acide borique agit-il pour opérer la transformation ? Est-ce comme acide ou comme base ?

« S'il agit comme acide, il doit se porter sur la soude du pyrophosphate ; mais, d'après Graham, le pyrophosphate se change en métaphosphate quand on lui enlève de la base ; si l'acide borique agit comme un acide, son action devrait donner naissance à du métaphosphate ; comme il ne s'en forme pas, on peut admettre que l'acide borique ne s'est pas fixé sur l'alcali du pyrophosphate.

« Il n'agit pas non plus comme base, car il ne se produit pas de phosphate de soude tribasique, et j'ai constaté que la plupart des acides métalliques agissent sur le pyrophosphate selon la formule suivante :

$$3(PhO^5,2NaO) + 3MO = PhO^5,3MO + 2(PhO^5,3NaO).$$

« Ces deux hypothèses exclues, il reste à penser qu'il se forme, dans cette réaction, un phosphoborate de soude, que l'eau décompose en acide borique et en phosphate ordinaire. Les faits suivants, qui se rapportent à l'acide sulfurique, confirment cette manière de voir.

« 2° L'acide sulfurique, comme on le savait déjà, transforme les pyrophosphates en phosphates, et l'on admet que dans cette réaction, l'acide pyrophosphorique est mis en liberté et qu'il est ensuite changé en acide phosphorique par l'action de l'eau.

« Pour vérifier l'exactitude de cette interprétation, j'ai mis l'acide sulfurique monohydraté en rapport avec les pyrophosphates alcalins, et l'opération a été conduite comme s'il s'agissait de préparer le bisulfate en partant d'un sulfate alcalin. Lorsque le dégagement des vapeurs sulfuriques a cessé, le produit de la réaction est dissous dans l'eau acidulée d'acide phosphorique ; par l'évaporation, il se dépose, si l'on a agi sur le pyrophosphate de potasse, des paillettes brillantes d'un sel ternaire[1] qui a pour formule :

$$PhO^5,2\,(SO^3,KO),\ HO + Aq.$$

« Ce sel est inaltérable à l'air. La chaleur leur fait perdre 1 équivalent d'eau à 200° ; le deuxième équivalent d'eau n'est chassé qu'à la température rouge, au moment où le sel se décompose en acide sulfurique et en pyrophosphate de potasse. A 200°, la formule est donc $PhO^5,2(SO^3KO),HO$; c'est ce corps qui se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur le pyrophosphate de potasse ; il absorbe 1 équivalent d'eau pour cristalliser. L'eau pure le décompose en produisant de l'acide phosphorique et du sulfate de potasse.

1. Ce sel s'obtient encore facilement en traitant le phosphate acide de potasse par l'acide sulfurique :

$$2(PhO^5,KO,2HO) + 2(SO^3,HO) = PhO^5,2(SO^3,KO),\ HO + 2HO + PhO^5,3HO.$$

« L'acide qui correspondrait à ce sel a pour formule :

$$PhO^5,2(SO^3,HO),HO.$$

« En traitant sur cette indication l'acide métaphosphorique par 2 équivalents d'acide sulfurique, on obtient un liquide sirupeux, incristallisable, que l'eau décompose instantanément en acide phosphorique tribasique et en acide sulfurique. La liqueur n'est plus précipitée par l'albumine. Cette propriété indique que nous n'avons pas eu entre les mains un mélange, mais une véritable combinaison ; elle montre l'existence d'un acide double correspondant aux sels alcalins qui ont été décrits. Cet acide résulte de l'élimination de 2 molécules d'eau sur les molécules de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique. »

Préparation. — I. — Le meilleur moyen de préparer l'acide pyrophosphorique consiste à le retirer du pyrophosphate de soude par la méthode générale qui permet d'extraire la plupart des acides de leurs sels.

On produit le pyrophosphate de soude en calcinant fortement le phosphate de soude ordinaire du commerce :

$$PhO^5,2NaO,HO + 24HO = PhO^5,2NaO + 25HO$$

On dissout le résidu dans l'eau et on précipite par l'acétate de plomb. Le pyrophosphate de plomb ainsi obtenu est séparé par décantation et lavé soigneusement à l'eau. On le délaye dans l'eau et on le traite par un courant d'hydrogène sulfuré :

$$PhO^5,PbO + 2HS = 2PbS + PhO^5,2HO.$$

La liqueur filtrée est ensuite concentrée dans le vide à la température ordinaire.

II. — On peut encore obtenir l'acide pyrophosphorique en chauffant à 215° pendant plusieurs heures une dissolution d'acide phosphorique normal.

ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE OU ACIDE PHOSPHORIQUE VITREUX.

PhO^5, HO, soit PO^3H en notation atomique.

Propriétés. — L'acide métaphosphorique, connu généralement dans le commerce sous le nom d'acide phosphorique vitreux, est un corps solide, transparent, incristallisable et déliquescent.

On peut le fondre à une température peu élevée dans une capsule de platine ; il se laisse alors étirer en fils quand on y plonge une baguette de verre et rappelle ainsi complètement l'acide borique ou les silicates par ses caractères vitreux. En chauffant davantage, on observe au rouge blanc la volatilisation de l'acide métaphosphorique. On sait qu'il ne perd pas son eau sous l'influence de la chaleur : cependant, d'après H. Rose, quand on le volatilise, les dernières portions renferment de l'acide phosphorique anhydre : cette stabilité n'est donc pas une propriété absolue.

L'acide métaphosphorique vitreux est un corps très avide d'eau, qui peut être employé pour dessécher les gaz.

L'acide métaphosphorique se dissout lentement, mais en grande quantité dans l'eau. Seulement, quand il a été fondu à une température élevée, la dissolution n'a lieu qu'avec une extrême lenteur : on ne réussit même pas toujours à attaquer l'acide métaphosphorique calciné en le chauffant à 100° avec une dissolution concentrée de carbonate de soude.

On sait du reste que l'eau change peu à peu l'acide métaphosphorique PhO^5,HO en acide phosphorique $PhO^5,3HO$. Aussi ne peut-on jamais conserver longtemps une dissolution d'acide métaphosphorique, même à froid : cette altération se produit avec une extrême rapidité et augmente d'heure en heure. Cependant, on peut chauffer plusieurs heures une dissolution d'acide métaphosphorique avant que sa transformation soit complète.

L'acide métaphosphorique est caractérisé par les réactions suivantes :

Il *coagule* l'albumine.

Il précipite en *blanc*, même à l'état de liberté, les sels d'argent.

Il précipite en blanc les solutions neutres des sels de baryte.

Caractères généraux des métaphosphates. — Les métaphosphates alcalins sont solubles, fusibles et cristallisables[1]; les autres sont insolubles et s'obtiennent facilement par double décomposition.

Les métaphosphates se changent facilement en phosphates tribasiques sous l'influence d'une base. L'eau elle-même peut dans quelques cas produire ce changement d'atomicité. C'est ainsi que le métaphosphate de baryte qui est insoluble dans l'eau, s'y dissout peu à peu en se changeant en phosphate tribasique à 2 équivalents d'eau :

$$PhO^5, BaO + 2HO = PhO^5, BaO, 2HO.$$

Les métaphosphates d'argent et de plomb se transforment par l'action de l'eau en phosphates tribasiques à 3 équivalents de base et en acide phosphorique qui dissout de petites quantités des phosphates précipités :

$$3\,(PhO^5, AgO) + 6HO = 2\,(PhO^5, 3HO) + PhO^5, 3AgO$$
$$3\,(PhO^5, CaO) + 6HO = 2\,(PhO^5, 3HO) + PhO^5, 3CaO$$

Les métaphosphates de potasse et de soude donnent dans les mêmes conditions des phosphates acides :

$$PhO^5, NaO + 2HO = PhO^5, 2HO, NaO$$

La calcination avec du charbon change également les métaphosphates en phosphates tribasiques, en ne produisant qu'une réduction incomplète :

$$3\,(PhO^5, NaO) + C = PhO^5, 3NaO + 2Ph + CO.$$

Préparation. — I. — Lorsqu'on a besoin, par exemple pour la préparation d'un cours, de produire rapidement une dissolution d'acide métaphosphorique, il suffit de mettre de l'acide phosphorique anhydre en contact avec de l'eau froide. On sait

1. D'après M. Maddrell, les monométaphosphates alcalins seraient insolubles dans l'eau.

qu'il ne faut pas trop prolonger l'action, sans quoi on aurait une certaine quantité d'acide phosphorique tribasique.

II. — Quand on veut avoir une quantité plus considérable d'acide métaphosphorique, on calcine au rouge dans un creuset de platine du phosphate d'ammoniaque du commerce.

III. — Le métaphosphate de plomb, mis en suspension dans l'eau et traité par un courant d'hydrogène sulfuré, donne de l'acide métaphosphorique.

Modifications polymériques de l'acide métaphosphorique. — En étudiant de plus près l'acide métaphosphorique proprement dit que nous venons de décrire, on a reconnu l'existence de cinq modifications polymériques obtenues dans des réactions variées. Elles ont été décrites par Maddrell (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXI, page 53). MM. Fleitmann et Henneberg en ont fait une étude détaillée [1].

On connaît ainsi :

l'acide monométaphosphorique $PhO^5,HO = PhO^6H$.
— dimétaphosphorique $2PhO^5.2HO = (PhO^6)^2H^2$.
— trimétaphosphorique $3PhO^5,3HO = (PhO^6)^3H^3$.
— tétramétaphosphorique $4PhO^5,4HO = (PhO^6)^4H^4$.
— hexamétaphosphorique $6PhO^5,6HO = (PhO^6)^6H^6$.

L'*acide monométaphosphorique* se produit quand on chauffe à 250° le dimétaphosphate d'ammoniaque. On l'obtient à l'état de monométaphosphate de potasse en calcinant un mélange à équivalents égaux d'acide phosphorique et de potasse. Les autres sels se préparent en évaporant une dissolution des oxydes et des carbonates dans un excès d'acide phosphorique : dans tous les cas, la liqueur étant évaporée jusqu'à 316°, le monométaphosphate se dépose sous forme d'une poudre amorphe.

L'*acide dimétaphosphorique* prend naissance lorsqu'on chauffe un mélange d'acide phosphorique ordinaire et d'oxyde de cuivre, de zinc ou de manganèse. Le dimétaphosphate de cuivre s'obtient en chauffant vers 350° de l'oxyde de cuivre avec de l'acide phosphorique en excès : ce sel forme une poudre cristalline, insoluble dans l'eau, soluble à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfurique et dans l'ammoniaque.

C'est le dimétaphosphate de cuivre qui sert à préparer tous les autres sels : ainsi les sels alcalins s'obtiennent par l'action des sulfures alcalins sur le sel de cuivre. Les dimétaphosphates de potasse et de soude sont solubles dans l'eau ; ils peuvent cristalliser ; ils deviennent insolubles par une faible calcination. L'acide dimétaphosphorique a beaucoup de tendance à former des sels doubles. Ainsi on connaît :

Un sel double de potasse et de soude : $2PhO^5 + (NaO, KO)2HO$.

Un sel double d'ammoniaque et d'oxyde de plomb : $2PhO^5 + PbO, AzH^4O$, etc.

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXV, page 304 ; *Annales de Poggendorff*, tome LXXVIII, pages 233 et 338 ; *Annuaire de Milon et Reiset*, année 1848, page 57 ; année 1849 page 90 ; année 1850, page 62 ; voir encore *Répertoire de Chimie pure*, tome III, page 467.

L'acide *trimétaphosphorique* se produit quand on fait fondre un mélange à équivalents égaux de soude et d'acide phosphorique ordinaire; en laissant refroidir la masse, il se dépose des cristaux formés de trimétaphosphate de soude. On obtient l'acide libre en décomposant le sel d'argent par l'hydrogène sulfuré : on a une dissolution qui s'altère rapidement.

M. Lindborn a décrit les trimétaphosphates de potasse, de soude, d'ammoniaque, de baryte et d'argent (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIII, page 447).

L'acide *tétramétaphosphorique* s'obtient à l'état de sel en calcinant de l'acide phosphorique ordinaire avec un mélange à équivalents égaux de soude et d'oxyde de cuivre, ou avec les oxydes de plomb, de bismuth et de cadmium.

L'acide *hexamétaphosphorique* peut être préparé à l'état de liberté en calcinant fortement l'acide phosphorique trihydraté. (M. Fleitmann). Il est vitreux et incristallisable: ses sels sont également incristallisables. On obtient le sel de plomb en faisant bouillir de l'oxyde de plomb avec une dissolution d'acide phosphorique ordinaire. En décomposant ce sel par le sulfure de sodium, on a l'hexamétaphosphate de soude.

ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE, TRIHYDRATÉ

ou *acide orthophosphorique*.

$PhO^5, 3HO$, soit $PΘ^4H^3$ en notation atomique.

Propriétés. — L'acide phosphorique peut cristalliser en prismes transparents. M. Peligot, analysant des cristaux qui s'étaient formés à la surface d'un acide sirupeux conservé depuis longtemps en présence de l'acide sulfurique, a trouvé la composition $PhO^5, 3HO$[1].

D'après M. Thomsen, il fond à 38°,6 : il reste très facilement à l'état de surfusion (*Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIII, page 14).

L'acide phosphorique peut être chauffé vers 160° sans s'altérer; au delà, il perd de l'eau. Nous avons déjà vu que par l'action de la chaleur l'acide phosphorique normal se transforme successivement :

vers 215°, en acide pyrophosphorique,

au rouge, en acide métaphosphorique (acide vitreux),

mais jamais on n'arrive à l'acide phosphorique anhydre. On sait aussi que ces produits de l'action de la chaleur, étant remis en contact avec l'eau, n'ont plus les caractères de la dissolution primitive de l'acide phosphorique trihydraté; contrairement à ce qui a lieu pour les hydrates de presque tous les acides, ils ne les reprennent qu'au bout d'un temps très long à la température ordinaire : ils constituent donc des acides distincts.

1. Cet hydrate n'est pas absolument stable. En effet, MM. Berthelot et Louguinine ont trouvé que les cristaux exposés dans le vide sec pendant deux mois, ont perdu 1,8 pour 100 d'eau. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXXXI, p. 1012.)

L'acide phosphorique est caractérisé avant tout par sa grande acidité et par son extrême affinité pour l'eau. Il rougit fortement la teinture de tournesol.

Il se dissout dans l'eau en toutes proportions. Voici la densité des solutions aqueuses d'acide phosphorique (M. John Watts, *Chemical News*, tome XII, page 160):

Poids spécifique.	Acide phosphorique anhydre. °/₀.	Acide phosphorique trihydraté. °/₀.
1,51	49,6 °/₀	68,4 °/₀
1,45	45,4	62,6
1,40	41,6	57,4
1,35	37,4	51,6
1,30	33,5	46,3
1,25	28,2	39,0
1,20	23,2	32,1
1,15	18,8	26,0
1,11	13,5	18,3
1,05	6,2	8,5
1,01	0,8	1,1

L'acide phosphorique, $PhO^5,3HO$, a pour densité 1,88.

L'acide phosphorique, fondu avec du charbon, est réduit en donnant du phosphore, de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique. Si l'opération a lieu dans un creuset de platine, celui-ci est percé rapidement par suite de la formation d'un phosphure de platine fusible.

Lorsqu'on chauffe de l'acide phosphorique avec du phosphore en tube scellé vers 200°, il se produit de l'acide phosphoreux, de l'acide hypophosphoreux et de l'hydrogène phosphoré (M. Oppenheim).

L'acide phosphorique normal se distingue des autres hydrates par les réactions suivantes :

Il ne *coagule pas* l'abumine ;

Neutralisé par les bases, il donne naissance à des phosphates qui précipitent en *jaune* l'azotate d'argent, en blanc le chlorure de baryum.

Caractères généraux des phosphates tribasiques. — On sait que l'on connaît trois sortes de phosphates tribasiques, suivant que les 1, 2 ou 3 équivalents d'eau de l'acide phosphorique normal sont remplacés par 1, 2, 3 équivalents d'eau; ainsi, avec la soude, on a :

$$PhO^5, 2HO, NaO.$$
$$PhO^5, HO, 2NaO.$$
$$PhO^5, 3NaO.$$

L'un des équivalents d'eau peut, du reste, être remplacé par une base différente; c'est ce qui a lieu dans le *sel de phosphore* (autrefois appelé *sel microcosmique*) qui sert dans les analyses au chalumeau, et qui est un phosphate double de soude et d'ammoniaque :

$$PhO^5, HO, NaO, AzH^4O.$$

Outre ces sels, on connaît un phosphate tribasique renfermant $1\frac{1}{2}$ équivalent de soude :

$$(PhO^5)^2, 3NaO, 3HO + Aq.$$

Ce sel, obtenu par MM. Filhol et Senderens à l'état cristallisé, correspond, comme l'avaient déjà montré MM. Berthelot et Louguinine, à la neutralité appréciée avec la teinture de tournesol : au-dessous de 1 éq. 5 de soude pour 1 éq. d'acide phosphorique, on a un sel à réaction acide ; au-dessus, un sel à réaction basique[1].

Les phosphates tribasiques qui ne contiennent qu'un équivalent de base métallique, ou phosphates diacides, sont tous solubles.

Les phosphates tribasiques contenant 2 équivalents de base métallique ou phosphates monoacides sont insolubles dans l'eau, à l'exception des phosphates alcalins. On sait que le phosphate de soude ordinaire du commerce est l'un de ces sels :

$$PhO^5, HO, 2NaO.$$

Les phosphates tribasiques contenant 3 équivalents de base métallique ou phosphates neutres sont insolubles, à l'exception des phosphates alcalins. Ces derniers ont une réaction fortement alcaline : ils sont décomposés même par l'acide carbonique, qui leur enlève le tiers de leur base. Le phosphate de chaux des os et la presque totalité des phosphates de chaux naturels sont des phosphates neutres $PhO^5, 3CaO$. Ils se dissolvent en général facilement dans les acides étendus.

Les phosphates présentent soit entre eux, soit avec les arséniates et même avec les vanadates, des cas d'isomorphisme très remarquables. En voici les principaux exemples :

Phosphate de potasse	$KO, 2HO, PhO^5$		système quadratique.
— d'ammoniaque	$AzH^4O, 2HO, PhO^5$		
Arséniate de potasse	$KO, 2HO, AsO^5$		
— d'ammoniaque	$AzH^4O, 2HO, AsO^5$		
Phosphate de soude	$NaO, 2HO, PhO^5 + 2HO$		système orthorhombique.
Arséniate de soude	$NaO, 2HO, AsO^5 + 2HO$		
Hydro-phosphate de cuivre	$3CuO, PhO^5 + CuO, HO$	(libéthénite)	système orthorhombique.
Hydro-arséniate de cuivre	$3CuO, AsO^5 + CuO, HO$	(olivénite)	
— de zinc	$3ZnO, AsO^5 + ZnO, HO$	(adamine)	
Chlorophosphate de chaux	$3(PhO^5, 3CaO) + CaCl$	(apatite)	système rhomboédrique.
— strontiane	$3(PhO^5, 3SrO) + MnCl$	(espèce artificielle)	
— baryte	$3(PhO^5, 3BaO) + CaCl$	(espèce artificielle)	
— plomb	$3(PhO^5, 3PbO) + PbCl$	(pyromorphite)	
— manganèse	$3(PhO^5, 3MnO) + MnCl$	(espèce artificielle)	
— fer et manganèse	$3\left(PhO^5, 3\frac{Mn}{Fe}O\right) + \frac{Mn}{Fe}Cl$	(eisen-apatite)	
Chloro-arséniate de plomb	$3(AsO^5, 3PbO) + PbCl$	(mimétèse)	
Chlorovanadate de plomb	$3(VO^5, 3PbO) + PbCl$	(vanadinite)	
Phosphate d'ammoniaque	$2AzH^4O, HO, PhO^5$		système clinorhombique.
Arséniate d'ammoniaque	$2AzH^4O, HO, AsO^5$		

Les chlorophosphates forment un groupe très important, dont le type est l'apa-

1. MM. Filhol et Senderens, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 22 août 1881, p. 388 ; voir sur le même sujet les expériences de M. Joly faites avec l'hélianthine au lieu du tournesol, et décrites dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 20 février 1882, p. 529.

tite. Ils ont été reproduits par différentes méthodes et par différents chimistes, notamment par M. Daubrée, MM. Henri Sainte-Claire Deville et Caron, M. Debray.

Les phosphates métalliques ont été proposés pour rendre les couleurs inaltérables[1].

L'acide phosphorique et les phosphates se reconnaissent principalement par leurs réactions avec les sels de magnésie et avec le molybdate d'ammoniaque.

Avec la dissolution d'un sel de magnésie, en présence de l'ammoniaque et d'un excès de sel ammoniacal, on obtient un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien (PhO^5, $2MgO$, $AzH^4O + 6HO$). Pour faire l'expérience, on prend un sel de magnésie, du sulfate de magnésie par exemple; on y ajoute un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite de l'ammoniaque qui doit laisser le liquide entièrement limpide. En versant alors dans ce réactif triple la dissolution de phosphate, on a le précipité caractéristique de phosphate ammoniaco-magnésien. S'il n'y a que très peu de phosphate, ce précipité ne se forme que lentement, mais au bout de 36 heures environ la précipitation est complète. C'est par cette méthode que l'on fait presque toujours le dosage de l'acide phosphorique et des phosphates : on chauffe alors au rouge le précipité convenablement lavé et desséché, et on pèse ainsi à l'état de pyrophosphate de magnésie ($2\,MgO,PhO^5$).

La réaction du molybdate d'ammoniaque est encore plus sensible : elle s'opère dans les liqueurs acides[2]. On dissout le phosphate à étudier dans de l'acide azotique très étendu, on fait bouillir, et dans le liquide chaud on verse quelques gouttes d'une dissolution de molybdate d'ammoniaque faite avec addition d'acide azotique : il se forme un précipité jaune caractéristique. Si les liqueurs étaient par trop étendues, on aurait simplement une coloration jaune tirant sur le vert.

L'azotate d'argent donne avec les phosphates tribasiques un précipité jaune clair insoluble dans l'eau, mais soluble dans les sels ammoniacaux, dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique suffisamment concentré. La couleur de ce précipité indique, comme nous l'avons déja vu, l'état d'hydratation de l'acide phosphorique.

L'azotate de bismuth permet encore de caractériser l'acide phosphorique ou les phosphates. Si l'on prend une dissolution d'azotate acide de bismuth, assez acide pour ne plus être troublée par l'eau à chaud, et que l'on verse ce liquide dans une liqueur contenant un phosphate en dissolution azotique, il se forme immédiatement un précipité blanc. C'est un phosphate de bismuth correspondant à la formule BiO^3,PhO^5 : il se rassemble rapidement, surtout à chaud. M. Chancel a proposé de se servir de cette réaction pour le dosage de l'acide phosphorique[3].

L'azotate d'urane est également un réactif de l'acide phosphorique : depuis les travaux de M. Joulie[4], il est employé couramment pour le dosage des phosphates

1. M. de la Boulaye-Marillac, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, année 1824, t. XXIII, p. 258. Récemment, M. Adolphe Carnot a proposé l'emploi du phosphate de chrome (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 mai 1882, p. 1319).

2. Sur les dosages de phosphore par le molybdate d'ammoniaque, dans les fontes par exemple, voir le mémoire de M. Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1875, tome V, page 180). Le phosphate est dissous au moyen d'eau acidulée par l'acide azotique (1cc d'acide pour 100cc d'eau). On ajoute une dissolution de molybdate d'ammoniaque que l'on a obtenue en faisant digérer 1 partie d'acide molybdique avec 4 parties (en poids) d'ammoniaque, filtrant et versant goutte à goutte dans 15 parties d'acide azotique d'une densité de 1,2.

3. M. Chancel : *Comptes rendus de l'Academie des sciences*, t. L, p. 416, et t. LI, p. 883.

4. Voir la brochure de M. Joulie, extraite du *Moniteur Scientifique* du Dr Quesneville, et ayant

contenus dans les engrais. On prépare la dissolution d'urane en faisant dissoudre 40 grammes d'azotate d'urane cristallisé dans 600 ou 700 centimètres cubes d'eau : on ajoute de l'ammoniaque étendue jusqu'à ce que l'agitation laisse persister un trouble sensible; on redissout ce trouble par quelques gouttes d'acide acétique et on ajoute de l'eau distillée, de manière à amener à un litre. La dissolution ainsi obtenue se trouble quelquefois au bout de deux ou trois jours, si le sel employé contenait un peu de phosphate d'urane, mais il suffit alors de la filtrer. Ainsi préparé, ce réactif est d'une extrême sensibilité; versé dans un phosphate, il y donne immédiatement un précipité verdâtre insoluble dans l'eau.

L'azotate de cérium et d'ammoniaque fournit encore un réactif très sensible pour déceler l'acide phosphorique : le phosphate de cérium est insoluble dans l'acide azotique[1].

Ces diverses réactions seront examinées plus en détail dans la partie de l'*Encyclopédie Chimique* consacrée spécialement à la chimie analytique.

On peut manifester directement le phosphore contenu dans un phosphate en le calcinant avec du potassium ou du sodium. Il se produit alors un phosphure alcalin qui, humecté d'eau, dégage de l'hydrogène phosphoré facilement reconnaissable. Pour faire l'expérience, la matière parfaitement desséchée et même calcinée est réduite en poudre, puis introduite avec de petits morceaux de potassium dans un tube de verre fermé à ses deux extrémités. On chauffe au rouge sombre pendant quelques minutes. Après refroidissement, on met en contact avec l'eau. Ce caractère n'est pas aussi sensible que la réaction du molybdate d'ammoniaque.

Analyse de l'acide phosphorique. — I. — Pour établir la composition de l'acide phosphorique, on chauffe un poids connu de phosphore avec un excès d'acide azotique et l'on calcine l'acide phosphorique qui s'est formé avec une quantité connue d'oxyde de plomb bien pur et bien desséché. On chauffe de manière à éliminer l'eau et à décomposer l'azotate de plomb formé. On a ainsi un mélange d'oxyde de plomb et de phosphate de plomb anhydres; si du poids de ce mélange on retranche les poids du phosphore et de l'oxyde de plomb employés, la différence représente le poids de l'oxygène contenu dans l'acide phosphorique qui a été formé.

II. — Pour déterminer quelle est la quantité d'acide phosphorique réel contenue dans une dissolution, il suffit de la chauffer dans les mêmes conditions avec un

pour titre : Méthode citro-uranique pour le dosage de l'acide phosphorique dans les phosphates et les engrais (Paris, 12, rue de Buci, 1876). Pour les dosages, M. Joulie précipite d'abord les phosphates à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité, après quelques lavages faits au moyen d'une disposition spéciale, est redissous dans l'acide azotique étendu au 1/10e. On ajoute de l'acétate de soude en solution acide (100 grammes d'acétate de soude cristallisé pur mêlés à 50 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable et amenés à un litre). On verse alors progressivement la dissolution d'azotate d'urane. Le terme de la réaction est indiqué par le cyanoferrure de potassium (dissolution au 1/10e) : pour cela, on essaye de temps en temps le liquide en en portant une goutte sur une autre goutte de cyanoferrure de potassium : quand il y a un excès d'azotate d'urane, on a une coloration rouge brun. — Le titre de la solution d'urane se détermine par une expérience comparative, en partant du phosphate acide d'ammoniaque AzH^4O, $2HO$, PhO^5, sel bien défini et parfaitement cristallisé qui peut être séché à 100° sans altération : on en prépare une dissolution telle que un litre renferme 2 grammes d'acide phosphorique anhydre.

1. MM. Damour et Henri Sainte-Claire-Deville, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LXI, et M. Boussingault, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1875, tome V, page 178.

poids connu d'oxyde de plomb. L'augmentation de poids donne l'acide phosphorique supposé anhydre, et l'on en déduit la quantité d'eau qui y était mêlée.

Préparation de l'acide phosphorique. — I. — Le procédé classique pour obtenir l'acide phosphorique consiste à oxyder le phosphore par l'acide azotique :

$$Ph + 5(AzO^5,HO) = PhO^5 + 5AzO^4 + 5HO.$$

Cette expérience serait très dangereuse si l'on prenait de l'acide azotique trop concentré, car l'attaque serait très violente, surtout lorsqu'on chaufferait, et pourrait se terminer par une explosion due au dégagement trop brusque de gaz. D'un autre côté, si l'acide était trop étendu, il n'agirait qu'avec une extrême lenteur. On emploie ordinairement, pour une partie de phosphore, 10 à 12 parties d'acide azotique d'une densité de 1,2 (25° de l'aréomètre de Baumé) : cela revient à peu près à étendre l'acide azotique ordinaire du commerce $AzO^5,4HO$ de 4 à 5 fois son poids d'eau. On introduit le mélange dans une cornue spacieuse munie d'un ballon condenseur; mais on a soin de ne pas employer de bouchons, car ils seraient attaqués par l'acide azotique. On chauffe avec précaution et on diminue le feu dès que les vapeurs rutilantes commencent à se dégager avec quelque abondance. Pour mieux utiliser l'acide azotique employé, on remet dans la cornue les premières parties du liquide qui ont passé à la distillation : c'est ce qu'on appelle *cohober*. L'acide phosphorique produit, étant fixe, se trouve dans la cornue et l'appareil de condensation sert seulement à se débarrasser des vapeurs délétères d'acide azotique.

L'expérience peut être simplifiée en employant du phosphore rouge : il a seulement l'inconvénient de coûter plus cher; mais il s'attaque très facilement et très régulièrement.

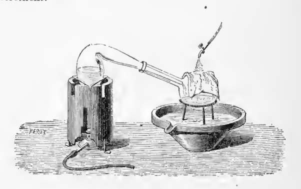


Fig. 107.

Lorsque tout le phosphore est dissous, on concentre le liquide dans une cornue en distillant une partie de l'acide azotique faible qui reste. Il se produit ordinairement à la fin de cette distillation une certaine quantité de vapeurs rutilantes, dues à la transformation en acide phosphorique d'une certaine quantité d'acide phosphoreux produit dans la première phase de cette réaction. Ce mélange d'acide phosphoreux dans la préparation de l'acide phosphorique est beaucoup plus difficile à éviter qu'on ne le croit généralement : on peut du reste le suroxyder aisément en

ajoutant de l'acide azotique concentré à la liqueur après une première concentration, ou bien en y faisant passer un courant de chlore : l'excès de chlore est chassé facilement par la chaleur.

L'élimination complète de l'eau que retient l'acide phosphorique ainsi obtenu ne peut pas se faire dans un vase en verre qui finirait par être attaqué. Lorsque le liquide commence à prendre une consistance sirupeuse, on doit donc le transvaser dans une capsule de porcelaine ou mieux de platine, en évitant d'y laisser tomber les quelques globules de phosphore qui pourraient rester inattaqués. Il faut éviter de pousser la concentration par trop loin, c'est-à-dire de laisser la température s'élever au-dessus de 200° ; en chauffant trop fortement, on aurait de l'acide pyrophosphorique $PhO^5,2HO$ ou même métaphosphorique PhO^5,HO.

II. — Le procédé le plus pratique pour préparer l'acide phosphorique consiste à partir directement du phosphate de chaux des os ; on en retire l'acide par une méthode très générale, en le faisant passer à l'état de *sel de plomb* insoluble que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

On prend les cendres obtenues en calcinant les os au contact de l'air : elles contiennent environ 9 parties de phosphate de chaux et 1 partie de carbonate de chaux : le grillage a éliminé complètement la matière organique.

On dissout ce phosphate de chaux impur dans une quantité aussi faible que possible d'acide azotique étendu. Cette dissolution est précipitée par l'acétate de plomb : il se forme du phosphate de plomb insoluble qu'on lave par décantation à plusieurs reprises avec de l'eau bouillante.

Le phosphate de plomb ainsi obtenu étant mis en suspension dans l'eau, on y fait passer un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. On sépare le sulfure de plomb et on concentre la liqueur par évaporation dans une capsule de porcelaine : de même que dans le cas précédent, on a soin de ne pas chauffer au delà de 200°, afin de ne pas déterminer la formation d'acide pyrophosphorique.

On peut, pour la décomposition du phosphate de plomb, remplacer l'hydrogène sulfuré par l'acide sulfurique étendu, mais à condition de l'employer en proportion convenable et équivalente.

III. — Le phosphate de chaux des os peut donner directement de l'acide phosphorique en le traitant par de l'acide sulfurique étendu, car il se produit alors du sulfate de chaux insoluble et par conséquent facile à séparer. Cependant, cette opération n'est pas sans offrir quelques difficultés pratiques qui la rendent assez longue et assez délicate ; en effet, la dissolution d'acide phosphorique ainsi produite renferme toujours un peu de sulfate de chaux et de phosphate acide de chaux. On arrive à éliminer toute la chaux et l'acide sulfurique en précipitant par une proportion suffisante d'alcool où le sulfate de chaux est complètement insoluble. Le liquide filtré est additionné de petites quantités du phosphate tribasique primitif ou bien d'acide sulfurique, suivant qu'il contient encore de l'acide sulfurique ou de la chaux non précipités, ce qu'on reconnaît par les réactifs appropriés. Lorsque ce résultat est obtenu, l'alcool peut être facilement éliminé par distillation. On termine par une évaporation conduite comme dans les expériences précédentes.

IV. — Le phosphate de chaux des os peut être changé en *phosphate de baryte* que l'on décompose ensuite par de l'acide sulfurique étendu.

On traite alors la cendre d'os par un mélange de 4 parties d'eau et de 1 partie d'acide chlorhydrique : le liquide décanté est mêlé à une dissolution bouillante de 1,5 partie de sulfate de soude anhydre. On filtre pour séparer le précipité de sulfate de chaux et on exprime ce résidu. On neutralise le liquide par du carbonate de soude et, après une nouvelle filtration, on précipite par du chlorure de baryum. Le phosphate de baryte ainsi obtenu est alors mis en digestion avec une proportion strictement équivalente d'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide concentré étendu de 4 parties d'eau pour 1 partie de cendre d'os environ) : la dissolution filtrée fournit l'acide phosphorique pur par la concentration.

V. — M. Markoe a proposé, pour préparer l'acide phosphorique, d'ajouter à un mélange de phosphore et d'acide azotique une petite quantité de brome, ou mieux de brome et d'iode (*Bulletin de la Société chimique*, année 1876, tome XXV, page 558). Il se forme d'abord un pentabromure de phosphore qui ensuite est détruit par l'eau en acide phosphorique et acide bromhydrique.

Cet acide bromhydrique est détruit aussitôt à son tour par l'acide azotique en donnant de l'eau, du bioxyde d'azote et du brome qui se trouve ainsi régénéré et reproduit la réaction précédente :

$$6HBr + 2AzO^5,HO = 6Br + 8HO + 2AzO^2.$$

Il convient de prendre 1 partie de phosphore, 3 parties d'eau et une quantité de brome égale à peu près à un cinquantième du poids de phosphore. On ajoute peu à peu et en refroidissant 6 parties d'acide azotique ayant la densité 1,42.

VI. — Dans l'industrie, et en vue de la fabrication des superphosphates, on peut préparer l'acide phosphorique en partant des phosphates de chaux naturels. M. A. Colson a proposé de faire l'attaque des phosphates (non broyés) par l'acide chlorhydrique étendu : on sépare le liquide clair et on le mélange avec de l'acide sulfurique à 52°B en quantité suffisante pour saturer toute la chaux dissoute. On sépare le sulfate de chaux et l'on concentre le liquide : l'acide chlorhydrique est recueilli dans des appareils de condensation et peut servir à une nouvelle opération. La dissolution d'acide phosphorique obtenue renferme de 400 à 500gr d'acide phosphorique anhydre par litre (*Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIII, page 563).

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX ACIDES PHOSPHORIQUES ET A LEURS SELS.

Acide phosphorique et phosphates en général.

Lavoisier, *Œuvres complètes*, publiées par M. Dumas (Paris, Imprimerie Impériale, 1864), tome I, page 640, et tome II, page 139.
Thomson, *Annals of Philosophy*, t. VII, p. 305.
Dalton, *Annals of Philosophy*, t. XV, p. 136.
Berzélius, *Annales de chimie et de physique*, t. II. p. 151, 217 et 329; t. X, p. 278.

Mitscherlich, *Annales de chimie et de physique*, t. XIX. p. 350.
Gay-Lussac, *Annales de chimie et de physique*. t. XLI, p. 331.
Clark, *The Edinburgh Journal of Science*, t. VII. p. 298, et *Journal de Schweigger*, t. LVII, p. 421.
Graham, *Philosophical Transactions*, année 1833, p. 253, et *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LVIII, p. 88.
Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, t. LXXVI, p. 1.
MM. Filhol et Senderens, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1881, t. XCIII, p. 388.
M. Joly, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XCIV, p. 529

Phosphates et arséniates cristallisés. M. Daubrée, *Annales des mines*, 4e série, t. XIX, p. 654.
M. Mauross et Briegleb, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, XCVII, p. 95.
M. Forchhammer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 77.
MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1858, t. XLVII, et *Annales de chimie et de physique*, année 1863, t. LXVII, p. 443.
M. Debray, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LII, p. 44, et t. LIX, p. 42, et *Annales de chimie et de physique*, année 1861, t. LXI, p. 419.
Gregory, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXIX, p. 19.
Fownes, *Annalen der Chemie und Pharmacie*. t. LX, p. 190.
Sullivan, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 190.
Rammelsberg, *Annales de Poggendorff*, t. LXIV, p. 251 et 405.

Préparation de l'acide phosphorique. Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. IX, p. 253 et t. XI, p. 260.
M. Kraemer, *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, t. XII, p. 454.
M. Markoe, *Bulletin de la Société chimique*, année 1876, tome XXV, page 558, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1876, page 198.
M. Kraemer, *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, t. XII, p. 454.
M. A. Colson, *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, t. XXXIII, p. 563.

Thermochimie de l'acide phosphorique et des phosphates. Graham. *Annales de chimie et de physique*, 3e série, année 1845, t. XIII, p. 216.
Favre et Silbermann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVII.
M. Thomsen, *Annales de Poggendorff*, année 1869, t. CXL, p. 90 et 94, *Journal für praktische Chemie*, année 1873, t. XI, p. 133, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, t. XXIII, p. 14.
MM. Berthelot et Louguinine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*. année 1875, t. LXXXI, p. 1011 et 1072, et *Annales de chimie et de physique*. année 1876, t. IX, p. 23.

Acide pyrophosphorique et pyrophosphates.

M. Peligot, *Annales de chimie et de physique*, 2e série. t. LXXIII, p. 286.
M. Gladstone, *Journal of the chemical Society*, t. V, p. 435, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1868, t. IX, p. 205.
M. Zettnow, *Annales de Poggendorff*, t. CXLV, p. 643.
M. Persoz, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XX, p. 315.
M. Schwartzenberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 133.
MM. Fleitmann et Hennenberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 387.
M. Baer, *Annales de Poggendorff*, t. LXXV, p. 152.
M. Pahl, *Bulletin de la Société chimique*, année 1873, t. XIX, p. 115.
MM. Fleitmann et Henneberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 30 et 387.
MM. Hürtzig et Geuther, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LVII, p. 359.
M. Alvaro Reynoso, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXIV, p. 795, et t. XXXVI, p. 411.
M. Prinvault, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1872, t. LXXIV, p. 1249.

Acide métaphosphorique et métaphosphates.

Maddrell, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 53.
MM. Fleitmann et Hennenberg, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXV, p. 304; *Annales de Poggendorff*, t. LXXVIII, p. 233 et 338; *Annuaire de Milon et Reiset*, année 1848, p. 57, année 1849, p. 90, et année 1850, p. 62; *Répertoire de Chimie pure*, tome III, page 467.
M. Lindborn, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1875, p. 177, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIII, page 447.

ACIDE HYPOPHOSPHORIQUE

(*ancien acide phosphatique*).

$PhO^4, 2HO$, soit PO^3H^2 en notation atomique.

L'oxydation lente du phosphore à l'air humide et à la température ordinaire donne un liquide acide dont la composition a été longtemps mal établie et très discutée. Découvert et étudié par Pelletier à la fin du siècle dernier, il fut analysé plus tard par Thenard et par Dulong et nommé *acide phosphatique*.

Les analyses donnaient :

	Analyses de Thenard.	Analyses de Dulong.	Formule. PhO^4
Phosphore	47	47,85	49,2
Oxygène	53	52,15	50,8
	100	100,00	100,0

Dulong le considérait comme un acide particulier, intermédiaire entre l'acide phosphoreux et l'acide phosphorique : il se fondait pour cela sur ce que cet acide renferme toujours la même quantité d'oxygène et ne se suroxyde point par une action plus prolongée de l'air atmosphérique. L'acide phosphatique aurait été alors un acide tel que : PhO^4, Ph^2O^9 ou Ph^3O^{13}.

Cependant, en faisant agir les bases sur cet acide, on n'avait jamais obtenu de sels particuliers. La plupart des chimistes en étaient donc arrivés à considérer l'acide *phosphatique* comme un simple mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique.

M. Ph. Salzer a dans ces dernières années repris l'étude de cette question, et il est arrivé à obtenir des sels particuliers de cet acide[1]. Il en résulte qu'il existe bien réellement un acide intermédiaire entre les acides phosphoreux et phosphorique. Cet acide *hypophosphorique* a la formule PhO^4, en le supposant anhydre. Comme il est bibasique, on peut représenter sa formule par $PhO^4, 2HO$.

D'après ses recherches les plus récentes, M. Salzer proposerait de doubler cette formule, à cause de l'existence de quatre sels de potasse distincts où les quantités de base sont proportionnelles à 1, 2, 3, 4 ; on aurait donc

$$2(PhO^4, 2HO) = Ph^2O^8, 4HO.$$

M. Salzer considère alors l'acide hypophosphorique comme résultant d'une condensation, avec élimination d'eau, de 1 équivalent d'acide phosphoreux réuni à 1 équivalent d'acide phosphorique :

$$PhO^3, 3HO + PhO^5, 3HO = H^2O^2 + Ph^2O^8, 4HO.$$

1. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLXXXVII, page 322 et tome XCIV, page 28 : voir une dernière note, tome CCXI, page 35 ; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1882, page 524, et *Bulletin de la Société chimique*, tome XXIX, p. 506, tome XXXII, p. 135 et tome XXXVIII, page 180.

Dans la théorie atomique, l'acide hypophosphorique est représenté par :

$$\begin{matrix}H\Theta \\ H\Theta\end{matrix}\!>P\Theta = P\Theta<\!\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H\end{matrix}$$

ou par :

$$\begin{matrix} & \diagup H\Theta & H\Theta \diagdown & \\ P\Theta & \!\!-\!\!-\!\!-H\Theta & H\Theta -\!\!-\!\!-\!\! & P \\ & -\!\!-\Theta-\!\!- & \diagup & \end{matrix}$$

suivant qu'on envisage comme pentatomique ou triatomique le phosphore de l'acide phosphoreux.

Propriétés. — L'acide hypophosphorique est un liquide très acide, incolore et inodore. On n'a pas réussi encore à l'obtenir à l'état d'hydrate cristallisé.

Sa dissolution peut être chauffée sans inconvénient pendant assez longtemps; cependant, si on veut l'obtenir avec la consistance d'un sirop, il faut finir l'évaporation à une température aussi basse que possible (environ 30°) ; sans cela, il y a un commencement de décomposition en acide phosphorique et phosphoreux et ce dernier, en chauffant davantage, se détruit lui-même en donnant de l'hydrogène phosphoré.

La dissolution de l'acide hypophosphorique est complètement inaltérable à l'air.

Ses réactions sont intermédiaires entre celles de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique.

Les acides concentrés ne l'attaquent pas à froid. Quand on le fait bouillir avec l'acide sulfurique étendu, il y a, pour un certain degré de concentration, dédoublement en acide phosphoreux et acide phosphorique :

$$2PhO^4 = PhO^5 + PhO^3.$$

La plupart des réactifs oxydants ne suroxydent pas l'acide hypophosphorique. L'eau oxygénée, le chlore, l'iode, le chromate de potasse, même à l'ébullition, ne le décomposent pas.

L'acide azotique ne suroxyde pas sensiblement l'acide hypophosphorique : si les dissolutions sont étendues, il n'y a pas réaction, même après une longue ébullition [1]. Si l'acide azotique est plus concentré et que l'on évapore davantage, l'acide hypophosphorique se transforme en acide phosphoreux et acide phosphorique et il semble que l'action oxydante de l'acide azotique sur l'acide phosphoreux mis en liberté ne commence que lorsque tout l'acide hypophosphorique est détruit.

Le seul réactif oxydant qui altère l'acide hypophosphorique est le permanganate de potasse. En mêlant l'acide hypophosphorique au permanganate de potasse, acidulé par l'acide sulfurique, la décoloration se fait lentement à froid, très rapidement à chaud; il se produit de l'acide phosphorique ordinaire; c'est là une réac-

1. Cependant l'acide hypophosphorique, étant chauffé avec le molybdate d'ammoniaque en présence de l'acide azotique, ne donne rien à froid, mais produit en chauffant un précipité jaune. Au contraire, le molybdate d'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique ne donne le précipité jaune ni à froid, ni à chaud. Si dans cette dissolution limpide et chaude, on ajoute de l'acide azotique, le précipité se produit. M. Salzer considère ces phénomènes comme dus soit à ce que la présence du molybdate d'ammoniaque favorise l'action de l'acide azotique, soit à ce que la réaction du molybdate d'ammoniaque est extraordinairement sensible.

tion caractéristique : elle tend à prouver que l'acide hypophosphorique en dissolution éprouve une décomposition lente. Cette expérience est d'autant plus remarquable qu'avec l'acide phosphoreux l'action du permanganate de potasse est au contraire très lente, même à l'ébullition.

Avec les agents réducteurs, l'acide hypophosphorique manifeste une grande stabilité. Sa dissolution aqueuse n'est pas altérée par l'hydrogène sulfuré, par l'acide sulfureux, par un mélange de zinc et d'acide sulfurique, par le bichlorure de mercure.

Le principal caractère de l'acide hypophosphorique est la production d'un précipité cristallin avec une dissolution saturée et froide d'acétate de soude. Un mélange d'acides phosphoreux et phosphorique ne donnerait pas cette réaction. Le précipité ainsi obtenu, examiné au microscope, est à l'état de fines aiguilles microscopiques ou de tables hexagonales.

Avec le chlorure de baryum et le chlorure de calcium, il ne se produit rien, mais avec l'eau de baryte et l'eau de chaux, il se forme un précipité blanc.

Dans une dissolution de sulfate de magnésie additionnée d'ammoniaque, il se produit d'abord un précipité, mais il disparaît si l'on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque.

Les dissolutions d'acétate ou d'azotate de plomb sont précipitées en blanc.

Caractères généraux des hypophosphates. — L'acide hypophosphorique est un acide bibasique :

$$PhO^4,2HO.$$

Les hypophosphates se distinguent facilement des phosphites et hypophosphites par l'action du permanganate de potasse et par celle de l'azotate d'argent. En effet, ils décolorent le permanganate de potasse acidulé par l'acide sulfurique, et ils donnent avec l'azotate d'argent *un précipité blanc qui ne noircit pas à l'ébullition.*

Ils sont beaucoup plus stables que les phosphites et hypophosphites, mais sont cependant détruits comme eux par une température élevée.

Les hypophosphates de soude sont précipités en blanc par le chlorure de baryum.

Le plus remarquable des sels formés par l'acide hypophosphorique est le sel acide de soude :

$$PhO^4,NaO,HO + 6HO$$

C'est ce sel qui permet de séparer et de caractériser le nouvel acide. Nous verrons tout à l'heure en détail comment on le prépare en traitant l'acide brut par un excès d'acétate de soude. Ce sel a une réaction acide. Il cristallise dans le système monoclinique. Il se dissout dans 45 parties d'eau froide et dans 5 parties d'eau chaude; cette différence de solubilité permet de le faire cristalliser facilement. Il est insoluble dans l'alcool.

Il perd par une faible chaleur son eau de cristallisation; chauffé davantage, il se décompose en donnant de l'hydrogène et du métaphosphate de soude :

$$PhO^4,NaO,HO = NaO,PhO^5 + H$$

Le sel, solide ou en dissolution, est inaltérable à l'air.

On peut s'assurer, au moyen de quelques essais faciles, s'il ne renferme pas un peu de phosphate ou de phosphite. Le sel pulvérisé doit, à la température ordinaire, ne pas se dissoudre complètement dans 40 fois son poids d'eau. La dissolution obtenue en agitant le sel avec une petite quantité d'eau peut être bouillie avec une dissolution de molybdate d'ammoniaque en présence de l'acide chlorhydrique, sans donner de précipité jaune : elle en produit un en ajoutant quelques gouttes d'acide azotique. La dissolution concentrée d'hypophosphate acide de soude donne avec une ou deux gouttes d'azotate d'argent un précipité blanc qui reste d'une blancheur parfaite en faisant bouillir le liquide.

Si l'on veut séparer l'hypophosphate acide de soude d'avec un phosphate et un phosphite de soude, on peut faire digérer la dissolution avec du carbonate de baryte; une partie de l'acide phosphoreux reste dans la dissolution et peut se déceler facilement par les réactifs. Une autre partie est alors séparée en traitant progressivement par de petites quantités d'acide sulfurique le résidu bien lavé ; à la fin, l'acide phosphorique apparaît. M. Salzer a suivi cette méthode pour démontrer que l'hypophosphate de soude n'est pas, comme il l'avait soupçonné d'abord, un sel double formé de phosphate et de phosphite de soude.

L'hypophosphate neutre de soude a pour formule :

$$PhO^4,2NaO + 10HO$$

On l'obtient en neutralisant la dissolution d'hypophosphate acide par une quantité convenable de soude caustique ou de carbonate de soude.

On a décrit des hypophosphates contenant, l'un pour 2 équivalents de phosphore 3 équivalents de soude, l'autre pour 4 équivalents de phosphore 5 équivalents de soude.

M. Salzer a étudié encore les hypophosphates de potasse, d'ammoniaque, de baryte, de chaux et de plomb. On a pu déterminer les formes cristallines de la plupart de ces sels.

L'hypophosphate de plomb s'obtient en précipitant l'hypophosphate acide de soude par de l'acétate de plomb; il correspond à la formule $2PbO,PhO^4$.

Les hypophosphates de potasse seraient au nombre de quatre, contenant pour 2 équivalents de phosphore, 1, 2, 3, 4 équivalents de potasse; on a même décrit un sel contenant pour 4 équivalents de phosphore, 3 équivalents de potasse.

Analyses. — I. — La composition de l'acide hypophosphorique libre a été établie par M. Salzer en déterminant dans une même dissolution : d'une part, la quantité de phosphore, d'autre part, le pouvoir réducteur exercé sur le permanganate de potasse, c'est-à-dire la quantité d'oxygène nécessaire pour obtenir un phosphate.

10^{cc} d'une dissolution d'acide hypophosphorique ont décoloré de 32^{cc},6 à 32^{cc},8 d'une dissolution de permanganate de potasse qui contenait 1^{gr},25 de ce sel par litre et dont un centimètre cube correspondait à 0^{gr},0003 d'oxygène d'après la comparaison avec une dissolution normale d'acide oxalique. La quantité d'acide hypophosphorique employée exigeait ainsi pour sa complète oxydation 0^{gr},0098 d'oxygène. Pour que l'expérience marche bien, il faut avoir

soin de verser très rapidement le permanganate dans le liquide décomposé par l'acide sulfurique et déjà chaud.

L'acide phosphorique formé a été séparé de l'alcali au moyen du molybdate d'ammoniaque et le précipité formé a été transformé en phosphate ammoniaco-magnésien. On a obtenu finalement $0^{gr},140$ de pyrophosphate de magnésie, renfermant $0^{gr},0391$ de phosphore.

Il résulte de ces deux analyses que 391 parties de phosphore contenues dans l'acide hypophosphorique exigent, pour passer à l'état d'acide phosphorique, 98 parties d'oxygène, ce qui correspond bien à la formule PhO^4.

II. — L'analyse de l'hypophosphate acide de soude, le mieux défini des sels de l'acide hypophosphorique, a pu être faite d'une manière complète.

L'eau de cristallisation résulte de la perte de poids produite par une faible chaleur.

La quantité d'oxygène employée pour suroxyder le sel en le changeant en phosphate de soude a été déterminée par le permanganate de potasse, exactement comme pour l'acide libre.

Pour isoler la soude, on traite la dissolution saline par du carbonate de baryte, ou mieux par de l'acétate de plomb. Avec ce dernier réactif, on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré; la liqueur filtrée contient l'acétate de soude qu'on chauffe légèrement pour le changer en carbonate de soude: on pèse la soude à cet état.

Pour doser le phosphore, le meilleur procédé consiste à changer d'abord le sel en phosphate de soude par le permanganate de potasse; on sépare ensuite l'acide phoshorique au moyen de l'acide molybdique et on le pèse finalement à l'état de pyrophosphate de magnésie.

III. — Pour analyser l'hypophosphate de plomb, on a d'abord déterminé la quantité de permanganate de potasse nécessaire pour une oyxdation complète en versant progressivement ce réactif dans la matière chauffée avec de l'acide sulfurique étendu.

Une autre quantité de sel de plomb a été dissoute dans l'acide azotique faible; en ajoutant de l'acide sulfurique faible, on a précipité le plomb et on l'a pesé à l'état de sulfate.

Préparation. — La préparation ancienne et classique de l'acide *phosphatique* consistait à produire l'oxydation lente du phosphore à l'air humide.

On place des bâtons de phosphore dans une série de tubes effilés à une extrémité que l'on dispose dans un entonnoir soutenu par un flacon où se réunit le liquide produit. L'appareil est placé sous une cloche ouverte à sa partie supérieure et posée elle-même sur une assiette contenant une certaine quantité d'eau; de cette manière, l'air qui détermine l'oxydation se trouve saturé d'humidité et il ne peut d'ailleurs se renouveler que lentement. Les bâtons de phosphore ne pourraient pas être placés à nu dans l'entonnoir, car la chaleur provenant de la combustion lente du phosphore suffirait pour en déterminer l'inflammation: les tubes de verre empêchent les bâtons de phosphore de se toucher entre eux.

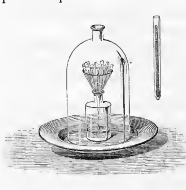


Fig. 108.

Dans ces conditions, le phosphore disparaît peu à peu, et l'on obtient un liquide sirupeux, incolore et très acide, qui renferme de l'acide phosphorique, de l'acide

phosphoreux et de l'acide hypophosphorique. Jamais la totalité du phosphore ne se change en acide hypophosphorique : il n'y en a guère que le *quinzième*.

C'est ce liquide que M. Salzer traite par un excès d'une dissolution (saturée à froid) d'acétate de soude pour le transformer en sel de soude acide :

$$PhO^4, NaO, HO + 6HO.$$

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dépose plus ou moins promptement. On le purifie par décantation et lavage sur un filtre. Etant plus soluble à chaud qu'à froid, il peut être purifié facilement par cristallisation.

On peut, du reste, produire directement l'hypophosphate acide de soude en abandonnant à l'oxydation lente le phosphore en partie plongé dans une dissolution de chlorure de sodium au centième.

Si l'on a de grandes quantités d'acide hypophosphorique brut, on peut diviser le liquide en deux parties égales, neutraliser l'une avec du carbonate de soude, puis ajouter l'autre : peu à peu le sel se dépose en fines aiguilles, ou, s'il ne se dépose pas, on n'a qu'à évaporer pour obtenir facilement des cristaux. La liqueur mère traitée par de l'acétate de soude fournit encore un peu d'hypophosphate acide de soude, mais elle contient en outre une dissolution incristallisable de phosphate et de phosphite de soude dans l'acide en excès.

Pour revenir à l'acide hypophosphorique, on suit la méthode générale. La solution d'hypophosphate. acide de soude est précipitée par l'acétate de plomb. Le sel de plomb insoluble est lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré est concentré d'abord à l'ébullition, puis dans le vide sec à la température ordinaire.

Dans ses dernières recherches, M. Salzer se sert, pour obtenir l'acide hypophosphorique brut, d'un pot en grès contenant de l'eau, où l'on suspend une série de flacons de huit à dix centimètres de hauteur renfermant chacun de l'eau et un bâton de phosphore émergeant de deux centimètres environ : on abandonne le tout à l'oxydation lente dans un endroit frais. Après quelques jours, on enlève l'eau des flacons et on la renouvelle. Pour obtenir l'acide pur, il vaut mieux partir du sel de baryte que du sel de plomb. On décompose donc l'hypophosphate de baryte par une quantité calculée d'acide sulfurique. La décomposition s'effectue lentement à froid, mais il faut agiter fréquemment le mélange.

ACIDE PHOSPHOREUX

ACIDE PHOSPHOREUX ANHYDRE.

PhO^3, soit P^2O^3 en notation atomique.

Propriétés. — L'acide phosphoreux anhydre est un corps solide, blanc, volatil. Il est très soluble dans l'eau et très avide d'eau, absolument comme l'acide phosphorique. Il s'en distingue par sa combustibilité : cette propriété se conçoit très bien

puisque l'acide phosphoreux est un produit de combustion incomplète. Aussi une température peu élevée suffit pour l'enflammer à l'air: l'addition d'une petite quantité d'eau peut même déterminer ce phénomène à cause de la grande quantité de chaleur dégagée.

Préparation. — On obtient l'acide phosphoreux anhydre en faisant passer très lentement un courant d'air bien sec sur des fragments de phosphore maintenus à une basse température. On opère généralement dans un tube étroit ouvert par un bout : le phosphore brûle avec peu d'éclat et l'acide phosphoreux anhydre se dépose à l'état de flocons blancs. Cette expérience a été faite par Sage en 1777.

Composition. — On n'a pas analysé le corps obtenu dans l'expérience précédente. M. Reinitzer, d'après des recherches récentes, le considère comme n'étant pas véritablement de l'acide phosphoreux anhydre. Traité par l'eau, il ne donne jamais purement et simplement de l'acide phosphoreux en dissolution. Purifié par dialyse, le liquide obtenu correspond bien à la formule $PhO^3 + nHO$, mais il est complètement neutre : c'est alors un colloïde qui se coagule rapidement par l'addition d'acides ou de dissolutions salines. D'autre part, si l'on traite le prétendu acide phosphoreux anhydre par de l'eau avec les précautions convenables pour éviter un trop grand échauffement, on a le phosphate d'oxyde de phosphore décrit par Le Verrier et se coagulant par la chaleur vers 80°. Tous ces corps doivent appartenir à la série de combinaisons ternaires de phosphore, d'oxygène et d'hydrogène qui ont été décrites par M. Gautier et qui seront examinées plus loin. (M. Reinitzer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 12 septembre 1881, page 1884, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1882, tome XXXVII, page 350.)

ACIDE PHOSPHOREUX HYDRATE.

$PhO^3, 3HO$, soit PO^3H^3 en notation atomique.

Propriétés. — L'acide phosphoreux hydraté, découvert par Davy, s'obtient à l'état d'un liquide sirupeux qui se prend en une masse cristalline si la concentration est suffisante; c'est aujourd'hui un produit commercial. L'acide phosphoreux cristallisé fond à 74° d'après MM. Hürtzig et Geuther, à 70°,1 d'après M. Thomsen.

Ces cristaux correspondent à la formule $PhO^3,3HO$, mais deux des équivalents d'eau peuvent seuls être remplacés par des bases. Les phosphites neutres retiennent tous 1 équivalent d'eau et ont pour formule générale $2MO, HO, PhO^3$: les phosphites acides retiennent 2 équivalents d'eau : ainsi le phosphite acide de baryte a pour formule $BaO, 2HO, PhO^3$. Cependant l'acide libre se décompose par la chaleur avant de perdre son troisième équivalent d'eau. D'après ces observations, M. Wurtz considère l'eau existant *nécessairement* dans les phosphites comme faisant partie intégrante de l'acide lui-même; il regarde l'acide phosphoreux comme un acide hydrogéné, un groupement moléculaire complexe analogue à ceux de la chimie organique :

$$PhHO^4, 2HO,$$

où les 2 équivalents d'eau peuvent être remplacés par une base.

L'acide phosphoreux se distingue avant tout par son extrême affinité pour l'oxygène : c'est un puissant réducteur, parce qu'il tend à se changer en acide phosphorique.

Cette propriété réductrice s'exerce dans l'intérieur même de la molécule lorsqu'on chauffe l'acide phosphoreux ; il se change alors en acide phosphorique et hydrogène phosphoré non spontanément inflammable [1] :

$$4(PhO^3,3HO) = 3(PhO^5,3HO) + PhH^3.$$

Introduit dans un appareil à hydrogène, l'acide phosphoreux se transforme en hydrogène phosphoré par une réaction analogue à celle qui se produit avec l'acide arsénieux dans l'appareil de Marsh :

$$PhO^3, 3HO + 6H = PhH^3 + 6HO.$$

Cette réaction est utilisée pour la recherche du phosphore, car la flamme de l'hydrogène prend alors une coloration verte qui, au spectroscope, manifeste nettement le spectre du phosphore.

La dissolution d'acide phosphoreux absorbe lentement l'oxygène de l'air et se convertit au bout d'un certain temps en acide phosphorique.

L'acide sulfureux est décomposé facilement par l'acide phosphoreux : en chauffant légèrement les deux dissolutions dans un tube d'essai, il se forme de l'acide phosphorique et le soufre se dépose : c'est une expérience de cours. Dans les mêmes conditions, l'acide sulfurique ne donne point de soufre, il est seulement changé en acide sulfureux.

Les caractères les plus tranchés de l'acide phosphoreux sont les réductions de certains sels métalliques, notamment ceux de mercure, d'argent et d'or. Prenons une dissolution de bichlorure de mercure HgCl ; ajoutons-y un peu d'acide chlorhydrique, puis de l'acide phosphoreux ou un phosphite : nous aurons très rapidement, surtout en chauffant, un précipité de calomel Hg^2Cl et même si les dissolutions sont concentrées, la réduction pourra aller jusqu'à la production de mercure métallique. De même, l'oxyde de mercure chauffé avec l'acide phosphoreux donne du mercure métallique et de l'acide phosphorique. Au contraire, les sels de cuivre ne sont pas désoxydés par l'acide phosphoreux, ce qui le distingue de l'acide hypophosphoreux.

Les métaux très oxydables, comme le fer et le zinc, chauffés avec une dissolution d'acide phosphoreux, donnent des phosphates et de l'hydrogène phosphoré.

Le permanganate de potasse n'agit que très lentement sur l'acide phosphoreux, même à la température de l'ébullition (Henri Rose).

Le brome en excès, chauffé avec l'acide phosphoreux, donne de l'acide bromhydrique, du bromure de phosphore et de l'acide phosphorique :

$$4(PhO^3, 3HO) + 6Br = 3(PhO^5, 3HO) + 3HBr + PhBr^3.$$

En tubes scellés, l'acide phosphoreux chauffé avec 2 équivalents de brome donne, d'après M. Ordinaire, des aiguilles très déliquescentes qui seraient un acide bromo-

1. On remarque aussi dans cette décomposition la formation d'un corps jaune qui peut être le phosphate d'oxyde de phosphore décrit par Le Verrier. (M. Salzer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXXVII, p. 325.)

phosphoreux $PhO^2Br, 3HO$. Le chlore sec agirait comme le brome (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXIV, page 363).

L'acide phosphoreux cristallisé, chauffé avec du chlorure d'acétyle en tube scellé à 120°, donne un acide mixte, l'acide acétopyrophosphoreux $Ph^2(C^4H^3O^2)H^3O^{10}$ (M. Menschutkine, *Bulletin de la Société chimique*, année 1864, tome II, page 241). C'est le dérivé acétique d'un acide pyrophosphoreux inconnu qui résulterait de la déshydratation de l'acide phosphoreux. La réaction est :

$$2(PhO^3,3HO) + 2\,C^4H^3O^2Cl = 2HCl + C^4H^4O^4 + Ph^2O^{10}H^3(C^4H^3O^2)$$

et l'acide pyrophosphoreux lui-même serait :

$$2(PhO^3,3HO) - H^2O^2 = Ph^2H^4O^{10}.$$

L'acide acétopyrophosphoreux, sous l'influence de l'eau oxygénée, se change en acide acétopyrophosphorique $Ph^2(C^4H^3O^2)H^3O^{14}$.

Caractères généraux des phosphites. — L'acide phosphoreux hydraté contient 3 équivalents d'eau, mais 2 seulement sont remplaçables par des bases, sans que le troisième puisse être éliminé. En d'autres termes, l'acide phosphoreux est un acide bibasique, mais les phosphites n'existent pas à l'état anhydre. Leurs formules générales sont :

Sels neutres : $PhO^3,\ HO,\ 2MO = PhHO^4,\ 2MO.$
Sels acides : $PhO^3,\ 2HO,\ MO = PhHO^4,\ MO, HO.$

Le troisième équivalent d'hydrogène, quoique ne pouvant pas être remplacé par un métal[1], peut être remplacé par un radical alcoolique.

Les phosphites ont été étudiés successivement par H. Rose, par M. Wurtz et par M. Rammelsberg. Ce sont principalement les analyses de M. Wurtz qui ont établi leur constitution[2].

L'étude rigoureuse des phosphites est longue et pénible, car lorsqu'ils sont solubles, ils ne cristallisent qu'avec difficulté : en outre, les deux phosphites formés par une même base ont une grande tendance à se modifier ou à se mélanger entre eux ; enfin les phosphites acides peuvent se combiner à un excès d'acide phosphoreux. M. Wurtz a décrit par exemple les composés :

$$2(PhHO^4, KO, HO) + PhHO^4,\ 2HO$$
$$2(PhHO^4, NaO, HO) + PhHO^4,\ 2HO + Aq.$$

Dulong avait déjà dit « qu'il existe des surphosphites, des sous-phosphites et des « phosphites neutres ».

Les phosphites alcalins neutres sont solubles dans l'eau : les autres sont inso-

1. M. Zimmermann a cependant décrit un phosphite de soude contenant trois équivalents de base, mais ce sel n'a pas été obtenu anhydre (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXX, p. 21, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, t. XXII, p. 156). M. Wurtz a obtenu un phosphite basique de plomb $PhHO^4,2PbO + PbO$.

2. Henri Rose : *Annales de Poggendorff*, tome VIII, page 205, tome IX, pages 23 et 215. — M. Wurtz : *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XVI, page 190, année 1846, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 20 novembre 1876. — M. Rammelsberg, *Académie des Sciences de Berlin*, année 1866, page 637, et année 1867, page 211 ; *Bulletin de la Société chimique*, année 1867, tome VIII, page 27.

lubles. Le phosphite de potasse est très déliquescent, incristallisable, mais insoluble dans l'alcool. Ceux de soude et d'ammoniaque sont aussi très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool : le phosphite de soude cristallise en rhomboèdres voisins du cube. Les phosphites acides sont en général solubles dans l'eau, mais ils sont insolubles dans l'alcool, qui les précipite de leurs dissolutions.

Les phosphites ne s'oxydent pas à l'air à la température ordinaire.

Les phosphites se reconnaissent par leurs propriétés réductrices; ainsi ils réduisent à froid ou à une température peu élevée une dissolution de bichlorure de mercure acidulée par l'acide chlorhydrique.

Les phosphites neutres précipitent une dissolution neutre de chlorure de baryum, ce qui n'a pas lieu pour les hypophosphites.

Les sels de magnésie ne sont précipités par les phosphites solubles que lorsque la dissolution est concentrée et additionnée d'ammoniaque et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Les phosphites sont changés en phosphates par les principaux agents d'oxydation, notamment par le chlore et l'acide azotique. Ils sont également changés en phosphates, mais lentement, quand on les fait bouillir avec un excès d'alcali : l'eau est alors décomposée, et il se dégage de l'hydrogène.

Analyse de l'acide phosphoreux. — I. — L'analyse de l'acide phosphoreux se déduit de la composition du protochlorure de phosphore, qui est connue, et de la décomposition de ce corps par l'eau; 3 équivalents de chlore sont remplacés par 3 équivalents d'oxygène d'après l'équation :

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

On peut ainsi calculer la quantité d'oxygène unie au phosphore.

II. — La quantité d'eau combinée à l'acide phosphoreux se détermine au moyen d'une véritable analyse organique en chauffant l'acide phosphoreux hydraté en présence d'un grand excès d'oxyde de cuivre.

Préparation de l'acide phosphoreux hydraté. — I. — La meilleure préparation consiste à traiter le protochlorure de phosphore par l'eau (Davy, 1812) :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3,3HO + 3HCl.$$

Lorsque le chlorure de phosphore a disparu, on chasse l'acide chlorhydrique en évaporant rapidement la dissolution jusqu'à ce que le résidu se maintienne en fusion tranquille et qu'une légère odeur d'hydrogène phosphoré commence à se manifester : il faut ne pas dépasser la température de 180°. On met ensuite le liquide sous une cloche avec deux vases renfermant : l'un de l'acide sulfurique pour dessécher, l'autre de la soude ou de la chaux pour absorber les dernières traces d'acide chlorhydrique. Au bout d'un ou deux jours, on a une masse cristalline, que l'on peut purifier par une nouvelle cristallisation.

Dans cette réaction il se forme presque toujours, comme produit accessoire, un peu de phosphore rouge[1].

[1] M. Geuther, *Bulletin de la Société chimique* 30 juin 1874, page 55, et *Journal für praktische*

On peut obtenir par ce procédé de l'acide phosphoreux bien cristallisé.

On fait passer un courant d'air sec sur du protochlorure de phosphore chauffé à 60°, et on fait arriver les vapeurs dans deux flacons contenant chacun 100gr d'eau refroidie à 0°. Au bout de quatre heures, l'intérieur du premier flacon contient une épaisse masse de cristaux. On la jette sur un entonnoir bouché par un tampon d'amiante : on enlève avec une trompe le liquide adhérent, on lave trois fois les cristaux avec de très petites quantités d'eau glacée et on les sèche dans un courant d'air sec, ou mieux dans le vide. (M. Grosheintz, *Bulletin de la Société chimique*, année 1877, tome XXVII, page 433).

II. — L'acide oxalique sec, chauffé avec du trichlorure de phosphore, donne de l'acide phosphoreux facilement cristallisable. On prend un appareil muni d'un réfrigérant ascendant; la réaction est énergique déjà à froid, avec dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'acide chlorhydrique. Quand la réaction s'est calmée, on chauffe au bain-marie dans un courant d'acide carbonique sec. Après le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline déliquescente, fusible à 74° (MM. Hürtzig et Geuther, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVII, page 359.)

III. — Dans les cours de chimie, on se contente le plus souvent, pour préparer l'acide phosphoreux, de former le trichlorure de phosphore au sein de l'eau, qui le décompose au fur et à mesure de sa production. On place du phosphore dans une

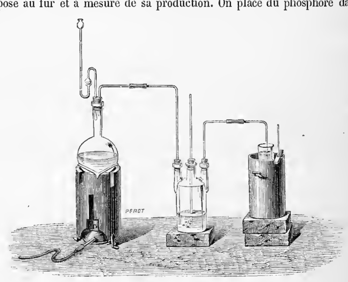


Fig. 109.

éprouvette à pied remplie d'eau tiède et l'on fait arriver un courant de chlore gazeux dégagé par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique : l'appareil est celui qu'indique la figure ci-dessus. Le phosphore doit toujours être

Chemie, nouvelle série, tome VIII, page 359; M. Kraut, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, juin 1871, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, p. 71.

maintenu en excès. On achève l'expérience en évaporant le liquide pour chasser l'acide chlorhydrique. Malgré les précautions prises, on est moins sûr d'éviter la production d'acide phosphorique en employant ce procédé qu'en partant directement du trichlorure de phosphore formé à l'avance.

IV. — L'action du phosphore sur une dissolution saturée de sulfate de cuivre, lorsqu'on opère à l'abri de l'air, donne de l'acide phosphoreux ; il se sépare du cuivre qui peu à peu se change en phosphure de cuivre ; on renouvelle le sulfate de cuivre en ajoutant des cristaux. À la fin, on sépare l'acide phosphoreux de l'acide sulfurique mis en liberté en ajoutant une quantité convenable de baryte (M. H. Schiff, *Répertoire de chimie pure*, année 1860, page 247).

V. — On a indiqué souvent, pour produire l'acide phosphoreux, l'oxydation lente du phosphore à l'air humide. On employait alors une disposition spéciale que nous avons décrite, page 338, à propos de la préparation de l'acide hypophosphorique (ancien acide phosphatique). Ce mode de préparation doit être abandonné parce qu'il se forme, non seulement de l'acide phosphorique, mais encore de l'acide hypophosphorique en même temps que de l'acide phosphoreux.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'ACIDE PHOSPHOREUX.

Acide anhydre. M. Reinitzer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 12 septembre 1881, page 1884, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1882, tome XXXVII, page 350.

Acide hydraté et ses sels. Fourcroy et Vauquelin, *Journal de l'École Polytechnique*, t. IV, page 655.

Dulong, *Annales de chimie et de physique*, année 1816, t. II, p. 141.

Berzélius, *Annales de chimie et de physique*, année 1816, t. II, p. 228.

Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, t. VIII, p. 205 et t. IX, p. 23, 215, 225 et 361.

M. Wurtz, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XVI, p. 190, année 1846, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 20 novembre 1876, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1877, t. XXVII, p. 565.

M. Rammelsberg, *Académie des sciences de Berlin*, année 1866, p. 637, et année 1867, p. 211, *Bulletin de la Société chimique*, année 1867, t. VIII, p. 27.

M. Grosheintz, *Bulletin de la Société chimique*, année 1877, tome XXVII, p. 433.

MM. Hürtzig et Geuther, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXI, p. 159, et *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LVII, p. 359.

M. H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXIV, p. 200, et *Répertoire de Chimie pure*, année 1860, page 247.

Acides acétopyrophosphoreux et acétopyrophosphorique. M. Mentschutkine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIX, p. 295 ; *Bulletin de la Société chimique*, année 1864, t. II, p. 241, et année 1865, t. III, p. 269.

ACIDE HYPOPHOSPHOREUX

PhO,3HO, soit PO^2H^3 en notation atomique.

Propriétés. — L'acide hypophosphoreux, découvert par Dulong en 1816, avait été décrit jusqu'à ces dernières années comme un liquide visqueux et incris-

tallisable. M. Thomsen est arrivé en 1874 à l'obtenir à l'état d'une masse solide blanche cristalline : l'acide solide forme de larges feuillets fusibles à 17°,4, mais il présente à un haut degré le phénomène de la surfusion.

L'acide hypophosphoreux, amené à son maximum de concentration, correspond à la formule PhO,3HO ; mais, de même que pour l'acide phosphoreux, une partie de cette eau, quoique indispensable pour l'existence de ce corps, n'est pas remplaçable par une base. L'acide hypophosphoreux est monobasique ; les hypophosphites ont pour formule PhO,2HO,MO, et retiennent ainsi toujours 2 équivalents d'eau. On doit donc regarder l'acide hypophosphoreux comme un acide hydrogéné, un groupement moléculaire complexe analogue à ceux de la chimie organique :

$$PhO,3HO = PhH^2O^3,HO.$$

Ces considérations, contestées par Berzélius et Henri Rose, ont été établies définitivement par M. Wurtz. Déjà Dulong avait dit qu'il y a « d'assez fortes raisons pour croire que c'est un composé triple d'oxygène, d'hydrogène et de phosphore, formant une nouvelle espèce d'hydracide ».

L'acide hypophosphoreux a comme l'acide phosphoreux, et plus encore que lui, une extrême affinité pour l'oxygène : c'est un réducteur extrêmement énergique, parce qu'il tend à se changer en acide phosphoreux, puis en acide phosphorique.

Cette propriété réductrice s'exerce dans l'intérieur même de la molécule ; lorsqu'on chauffe l'acide hypophosphoreux, il donne de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré qui est en général spontanément inflammable par suite de la présence d'un peu d'hydrogène phosphoré liquide ; aussi, si l'on opère dans une capsule ouverte, l'acide hypophosphoreux s'enflamme :

$$2(PhO,3HO) = PhH^3 + PhO^5,3HO.$$

L'hydrogène réduit l'acide hypophosphoreux : en versant un peu de cette dissolution dans un appareil à dégagement d'hydrogène, on a de l'hydrogène phosphoré.

Exposé à l'air, l'acide hypophosphoreux s'oxyde peu à peu et se change en acide phosphoreux (Rammelsberg).

L'acide sulfurique chauffé avec l'acide hypophosphoreux donne de l'acide sulfureux et un *dépôt de soufre*. Cette propriété permet de distinguer l'acide hypophosphoreux d'avec l'acide phosphoreux qui, dans les mêmes circonstances, ne donne pas de dépôt de soufre.

La plupart des sels métalliques sont réduits par l'acide hypophosphoreux à l'état métallique : c'est ce qui a lieu notamment pour les sels d'or et d'argent : avec le bichlorure de mercure, on a d'abord un précipité de calomel, puis, très rapidement, un précipité noirâtre de mercure métallique.

Le sulfate de cuivre décompose vers 60° ou 70° l'acide hypophosphoreux en donnant un précipité brun-rougeâtre d'un corps découvert par M. Wurtz et auquel il a attribué la formule Cu^2H[1]. Si l'on chauffe trop fort ou si le sulfate de cuivre

1. Cet hydrure de cuivre a été décrit par M. Wurtz dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie et de physique*, année 1844, t. XI, p. 250. Il a été obtenu depuis par M. Schützenberger dans la réaction de l'acide hydrosulfureux sur le sulfate de cuivre. La composition de ce corps a

est en excès, c'est du cuivre métallique qui se précipite et il y a dégagement d'hydrogène; pour bien faire l'expérience, il faut prendre une dissolution saturée de sulfate de cuivre et y ajouter un excès d'acide hypophosphoreux.

Le permanganate de potasse oxyde l'acide hypophosphoreux et le change en acide phosphorique. Cette réaction permet d'apprécier, au moyen de liqueurs titrées, la quantité d'oxygène nécessaire pour la suroxydation complète.

Aux réactions distinctives de l'acide hypophosphoreux et de l'acide phosphoreux résultant de l'emploi soit de l'acide sulfurique, soit du sulfate de cuivre, il faut ajouter celle qui résulte de la solubilité des hypophosphites. En neutralisant l'acide libre par un alcali, l'hypophosphite alcalin ne précipite pas le chlorure de baryum, tandis qu'un phosphite alcalin neutre le précipite.

Caractères généraux des hypophosphites. — Les hypophosphites, comme nous l'avons déjà vu, n'existent jamais à l'état anhydre ; ils renferment toujours 2 équivalents d'eau qui ne peuvent être éliminés sans décomposition. L'acide étant monobasique, la formule générale des sels est :

$$PhO,2HO,MO.$$

Les hypophosphites sont remarquables par leur extrême solubilité dans l'eau. L'hypophosphite de plomb lui-même est soluble dans l'eau froide, quoique en petite quantité, et il se dissout facilement dans l'eau chaude : ceux de baryte et de strontiane ne cristallisent même que très difficilement ; ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles en toute proportion dans l'alcool très concentré.

Les hypophosphites secs sont inaltérables à l'air, leur dissolution s'oxyde lentement à l'air.

En chauffant les hypophosphites, on a de l'hydrogène phosphoré et un pyrophosphate :

$$2(PhO,2HO,BaO) = PhH^3 + PhO^5,2BaO + HO.$$

D'après les dernières recherches de M. Rammelsberg, cette réaction donne en réalité un mélange de pyrophosphate et de métaphosphate et, pour certains sels, un mélange de métaphosphate et de phosphure.

Les hypophosphites se reconnaissent par leurs propriétés réductrices. Ainsi ils réduisent facilement à l'état métallique une dissolution de bichlorure de mercure acidulée par l'acide chlorhydrique. On les distingue des phosphites par une dissolution neutre de chlorure de baryum qui ne précipite pas les hypophosphites et qui au contraire précipite les phosphites neutres.

Les hypophosphites se transforment facilement en phosphates sous l'influence des principaux réactifs oxydants, notamment l'acide azotique. Exposés au contact de l'air, ils absorbent l'oxygène et se changent lentement en phosphites. L'ébullition prolongée avec un excès d'alcali les fait passer à l'état de phosphates, avec dégagement d'hydrogène.

donné lieu récemment à une discussion assez vive entre M. Berthelot et M. Wurtz. Voir à ce sujet les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de décembre 1879 et de janvier 1880.

L'hydrure de cuivre se distingue du cuivre métallique en ce qu'il se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène : $Cu^2H + HCl = Cu^2Cl + 2H$.

Les hypophosphites ont été étudiés principalement par Dulong, par Henri Rose et par M. Wurtz. Ce sont les analyses de M. Wurtz qui ont fixé définitivement leur constitution (M. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 35; tome XI, page 250 et tome XVI, page 190).

Analyse de l'acide hypophosphoreux. — La composition de l'acide hypophosphoreux a été déduite surtout de l'analyse des hypophosphites. Cette analyse comprend :

1° Le dosage du métal;

2° Le dosage du phosphore;

3° Le dosage de l'hydrogène, effectué au moyen de l'oxyde de cuivre, absolument de la même manière que pour l'analyse des corps organiques.

On peut, du reste, déterminer la quantité d'oxygène nécessaire à la transformation d'un hypophosphite en phosphate en faisant agir soit du bichlorure de mercure, soit du permanganate de potasse.

Dulong, qui a découvert l'acide hypophosphoreux, avait établi sa composition indirectement en le transformant en acide phosphorique par le moyen du chlore.

La quantité de chlore employée à produire cet effet et le poids de l'acide phosphorique formé étant connus, on avait tout ce qui était nécessaire pour résoudre la question.

Préparation de l'acide hypophosphoreux. — Les hypophosphites se produisent quand on chauffe du phosphore avec une dissolution de potasse, de soude, de baryte ou avec un lait de chaux. Il se dégage de l'hydrogène phosphoré gazeux, plus ou moins mêlé d'hydrogène phosphoré liquide ou même solide et d'hydrogène libre :

$$4Ph + 3CaO + 9HO = 3(CaO,2HO,\acute{P}hO) + PhH^3;$$
$$5Ph + 2CaO + 6HO = 2(CaO,2HO,PhO) + PhH^2;$$
$$Ph + CaO + 3HO = CaO,2HO,PhO + H.$$

Mais cette réaction ne donne que des corps plus ou moins impurs avec la potasse et la soude, à cause de la tendance qu'ont les hypophosphites et surtout les hypophosphites alcalins à se changer en phosphates vers 100° :

$$MO,PhO + 6HO = 4H + MO,2HO,PhO^5.$$

Le procédé qui réussit le mieux en pratique consiste à faire bouillir du phosphore avec une dissolution de sulfure de baryum; il se forme de l'hydrogène sulfuré qui se dégage et l'hypophosphite de baryte qui reste en dissolution, puisque tous les hypophosphites sont solubles :

$$BaS^2 + Ph + 2HO = 2HS + BaO,PhO.$$

On filtre pour séparer le phosphate de baryte qui a pu se produire en même temps.

L'hypophosphite de baryte étant ainsi obtenu, on le transforme facilement en acide hypophosphoreux en versant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu dans la liqueur chaude jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. On filtre et on concentre. On a ainsi un liquide visqueux et fortement acide (Dulong).

M. Thomsen obtient l'acide hypophosphoreux cristallisé de la manière suivante. On dissout dans environ 5 litres d'eau 285 grammes d'hypophosphite de baryte pur et l'on ajoute 98 grammes d'acide sulfurique monohydraté (101gr,5 d'acide de concentration ordinaire) préalablement étendu de 3 à 4 fois son poids d'eau. On agite et on laisse reposer 24 heures. Le liquide clair est décanté et on l'évapore rapidement à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il soit réduit au $\frac{1}{10}$. A ce moment, on continue l'évaporation dans une capsule de platine en chauffant avec précaution et en suivant la température au moyen d'un thermomètre dont la boule est immergée dans le liquide.

La température doit s'élever peu à peu jusqu'à 105°; il se produit généralement alors un léger précipité que l'on sépare par filtration; la concentration est continuée jusqu'à 130° et même jusqu'à 138°; on maintient cette température pendant environ dix minutes, puis on verse l'acide sirupeux dans un flacon bouché et on le laisse refroidir. Il contient alors 98 pour 100 d'acide hypophosphoreux (PhO,3HO), et 2 pour 100 d'acides phosphorique et phosphoreux; vers 0°, le liquide se prend facilement en une masse cristalline blanche fondant à 17°,4 (M. Thomsen, *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, tome XXIII, page 15).

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES A L'ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

Dulong, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. II, p. 141.
Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, t. IX, p. 225 et 361.
M. Wurtz, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VII, p. 35, t. XI, p. 250, et t. XVI, p. 191.
M. Thomsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 994, année 1874, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1875, tome XXIII, page 15.
M. Engel : Hypophosphite de platine, in *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 27 décembre 1880.

OXYDE DE PHOSPHORE

Ph^2O, soit P^4O en notation atomique.

Divers chimistes, Pelouze, Le Verrier, Marchand et Bengieser, ont décrit un oxyde de phosphore jaune ou rouge auquel ils ont attribué la formule Ph^2O (Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome L, page 83; Le Verrier, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LXV, page 257).

L'existence de ce composé est encore incertaine. Les expériences qui s'y rapportent ayant été faites avant la découverte du phosphore rouge, il y a lieu de penser que dans beaucoup de cas le corps que l'on avait cru obtenir n'était que du phosphore insoluble plus ou moins impur. Telle est l'opinion qu'a exprimée Schroetter. (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1855, tome XXXVIII, page 148.)

MM. Reinitzer et Goldschmidt ont combattu récemment cette manière de voir et admettent que l'oxyde de phosphore de Le Verrier est une véritable combinaison chimique (*Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 274

et *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIV, page 641).

L'ensemble de ces travaux aurait certainement besoin d'être repris ; nous croyons donc utile d'insister sur les principaux résultats anciennement publiés sur ce sujet.

Nous nous arrêterons tout particulièrement sur les expériences de Le Verrier : on sait que cet illustre savant s'était beaucoup occupé de chimie avant de penser à l'astronomie.

On a décrit deux modifications de l'oxyde de phosphore, l'un jaune, l'autre rouge.

OXYDE JAUNE DE PHOSPHORE

Propriétés. — L'oxyde jaune de phosphore a été décrit par Le Verrier à l'état anhydre Ph^2O et à l'état hydraté $Ph^2O,2HO$.

L'oxyde anhydre préparé comme il est indiqué ci-dessous, par l'oxydation lente du phosphore dissous dans le protochlorure est pulvérulent et d'une couleur jaune-serin. Il n'est soluble ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther ; sa densité surpasse celle de l'eau.

A l'instant où on le retire du vide, il n'a ni odeur, ni saveur, et on le conserve très bien dans cet état au contact de l'air ou de l'oxygène secs. Mais lorsque ces gaz sont humides, il en attire l'eau et s'acidifie lentement en laissant dégager une légère odeur d'hydrogène phosphoré. Dans aucun cas, il ne donne de lumière dans l'obscurité.

Lorsqu'on le soumet, pendant plusieurs heures, et à l'abri du contact de l'air, à une température d'environ 300°, il n'éprouve point de décomposition, mais il prend une couleur rouge assez vive. Le Verrier considère ce changement de couleur comme une transformation isomérique de l'oxyde jaune en oxyde rouge ; il a observé que l'oxyde ainsi modifié n'agit plus sur les alcalis.

Un peu au-dessus de 350°, il se décompose avec rapidité : du phosphore distille, et il reste de l'acide phosphorique parfaitement blanc.

Chauffé au contact de l'air, il résiste à une température très élevée ; ce n'est qu'à l'instant où il commence à dégager du phosphore qu'il s'enflamme.

Le chlore le transforme en acide phosphorique et en chlorure de phosphore. L'acide azotique le détruit. L'acide chlorhydrique pur soit gazeux, soit en dissolution, n'exerce sur lui aucune action.

Plusieurs des propriétés précédentes pourraient faire confondre l'oxyde de phosphore avec l'hydrure solide de phosphore. Ils peuvent se distinguer par l'action de l'ammoniaque, qui est sans action sur l'hydrure, tandis qu'elle noircit l'oxyde de phosphore, comme nous le verrons bientôt.

L'oxyde de phosphore hydraté ne peut être desséché : il perd son eau dans le vide, même à la température ordinaire, et ce n'est qu'indirectement qu'on a pu déterminer la quantité d'eau qu'il contient. Quoique perdant son eau avec la plus grande facilité, l'oxyde hydraté s'altère à peine quand on le fait bouillir avec de l'eau. Il n'est que très légèrement soluble dans l'eau, à laquelle il donne la propriété de noircir les dissolutions de cuivre. Avec quelque soin qu'on le lave, il communique toujours à la teinture de tournesol une couleur rougeâtre.

Quand on l'abandonne sous l'eau à l'action directe des rayons du soleil, il se décompose assez promptement, en donnant de l'hydrogène phosphoré et de l'acide phosphorique.

Combinaisons de l'oxyde de phosphore avec les bases. — L'oxyde de phosphore joue à l'égard des bases puissantes le rôle d'un acide, mais les sels qu'il forme se détruisent avec facilité.

Avec la potasse, la soude ou l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, l'oxyde de phosphore noircit rapidement : on a des combinaisons pulvérulentes, d'un brun foncé, très peu solubles dans l'eau. Au bout de peu de temps, l'eau décompose ces sels : il se forme des phosphates alcalins ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré, et une partie de l'oxyde de phosphore hydraté se dépose sans altération.

L'oxyde de phosphore hydraté se précipite quand on traite par de l'acide sulfurique faible ces sels alcalins obtenus soit au moyen de dissolutions aqueuses, soit au moyen de dissolutions alcooliques. On peut ainsi hydrater de nouveau l'oxyde de phosphore.

L'ammoniaque gazeuse et parfaitement sèche s'unit à l'oxyde de phosphore sans le décomposer ; ce corps absorbe en poids de 4,8 à 4,9 pour 100 d'ammoniaque.

Analyse. — I. — L'oxyde anhydre ayant été pendant sa préparation en contact avec du chlorure de phosphore et avec de l'eau, il était nécessaire de prouver qu'il ne contenait ni chlore ni hydrogène, pour démontrer qu'il ne consiste qu'en phosphore oxydé.

« Or, dit Le Verrier, en le dissolvant à l'aide d'une légère chaleur dans l'acide nitrique faible, on ne trouve point de chlore dans la liqueur. En le brûlant au moyen d'une grande quantité d'oxyde de cuivre, il ne donne point de traces d'eau[1].

« Pour déterminer le rapport du phosphore à l'oxygène dans cet oxyde, il faut en dissoudre un poids connu dans de l'acide azotique faible, fixer l'acide produit au moyen d'un poids connu de litharge parfaitement pure, et le transformer entièrement en acide phosphorique. Du poids de cet acide on déduit le poids du phosphore qui était contenu dans la combinaison : ce dernier, retranché du poids de la matière employée, donne la quantité d'oxygène correspondant.

« En suivant ce procédé, et en prenant une moyenne entre plusieurs analyses, dont chacune conduit à peu près au même résultat, j'ai trouvé, dit Le Verrier, l'oxyde de phosphore composé de 392,51 parties de phosphore et de 50,26 parties d'oxygène. »

De là la formule Ph^2O.

II. — Pour l'oxyde de phosphore hydraté, les déterminations n'ont été qu'indirectes, puisque ce corps ne peut être desséché, même dans le vide.

Le Verrier enlevait l'eau interposée au moyen de l'alcool, puis l'alcool au moyen de l'éther. Il faisait alors passer sur la masse un courant d'hydrogène sec, en chauffant à 40 ou 50°, ce qui produisait la décomposition de l'hydrate. On retenait l'eau dégagée au moyen d'un tube à chlorure de calcium préalablement taré, et l'éther était entraîné. On est arrivé ainsi à la formule $Ph^2O,2HO$.

1. Ce résultat nous paraît discutable. La présence de l'hydrogène, s'il y en a, s'expliquerait par l'humidité de l'atmosphère au contact de laquelle a lieu l'oxydation du phosphore lorsqu'on prépare l'oxyde.

Préparation. — I. — Voici comment Le Verrier décrit la préparation de l'oxyde de phosphore.

« On prend un ballon dont la capacité soit de 1 litre environ et dont le col ait 0m,10 de hauteur et 0m,025 de largeur..... On y verse un peu de protochlorure de phosphore, puis on y introduit du phosphore coupé en morceaux du poids de 0gr,5 et desséché sur du papier, en quantité suffisante pour former au fond du ballon une couche de 0m,02 d'épaisseur. On ajoute ensuite assez de protochlorure de phosphore pour recouvrir le phosphore d'une petite quantité de liquide et on abandonne le ballon ouvert au contact de l'air. Huit ou dix ballons ainsi préparés sont nécessaires pour obtenir aisément 2 grammes d'oxyde.

« Après un intervalle de temps plus ou moins long, et qui souvent ne dépasse pas 24 heures, on remarque à la surface de la liqueur une épaisse croûte blanche d'acide phosphatique (?), tandis qu'en dessous de la couche de phosphore on voit au travers du verre une matière jaune attachée à ce phosphore et au fond du ballon. Cette matière est une combinaison d'acide phosphorique avec l'oxyde de phosphore. Je la désignerai sous le nom de *phosphate d'oxyde phosphorique*[1].

« Vingt-quatre heures après l'apparition de la matière blanchâtre, la quantité de phosphate d'oxyde paraît en général être à son maximum. Il faut alors décanter le chlorure de phosphore pour le faire servir à une nouvelle opération, détacher les morceaux de phosphore qui adhèrent entre eux et au fond du ballon, et les faire tomber peu à peu dans de l'eau froide. On évite ainsi l'élévation considérable de température qui se manifesterait par une dissolution trop rapide de l'acide phosphorique et du chlorure de phosphore en excès, ce qui entraînerait la décomposition du phosphate d'oxyde. L'eau se trouve bientôt fortement colorée en jaune par la dissolution du phosphate d'oxyde, et, en décantant et filtrant pour se débarrasser du phosphore tenu en suspension, on obtient une liqueur jaune parfaitement limpide.

« En chauffant cette liqueur, le phosphate d'oxyde se décompose vers 80° en acide phosphorique et en une matière floconneuse, jaune, très divisée, qui cependant se rassemble assez vite au fond de l'eau. Cette matière est de l'*hydrate d'oxyde de phosphore*, à peu près insoluble dans l'eau.

« Cet hydrate peut être lavé en peu de temps sur un filtre avec de l'eau chaude; mais pour avoir un produit pur et qui ne soit point souillé par le papier, il ne faut pas opérer la dessiccation sur le filtre; il faut enlever du filtre l'hydrate encore humide, le transporter dans une capsule de porcelaine et le placer dans le vide à côté d'un vase rempli d'acide sulfurique. Là, l'oxyde abandonne non seulement l'eau interposée, mais encore celle qu'il contenait en suspension ; l'hydrate se détruit, et il reste de l'oxyde de phosphore parfaitement pur.

« Lorsqu'on conduit avec lenteur la dessiccation de l'oxyde hydraté, la matière se rassemble peu à peu et finit par se présenter sous la forme de petits grains rouges, dont quelques-uns ont un aspect cristallin. On peut toutefois broyer ces grains avec facilité et obtenir l'oxyde sous forme d'une poudre très fine qui est alors d'un beau jaune-serin.

1. Le phosphate d'oxyde phosphorique, d'après les analyses de Le Verrier, a pour formule Ph^2O, PhO^5. Il se dissout dans l'alcool : ses dissolutions sont colorées en jaune. On l'obtient à l'état de pureté en précipitant sa dissolution alcoolique par l'éther anhydre, qui ne le dissout pas et qui enlève l'acide phosphorique en excès.

« Dans cette préparation, le chlorure de phosphore n'agit point comme agent chimique : il a seulement pour but de présenter le phosphore qu'il dissout, dans un état convenable de division, à l'action de l'oxygène de l'air. »

Avant de s'être arrêté à cette préparation, Le Verrier prenait, au lieu de chlorure de phosphore, de l'éther rigoureusement privé d'eau : il obtenait un corps analogue, mais contenant une certaine quantité de substance organique. Si l'éther était humide, on avait seulement de l'acide phosphatique (?). Le Verrier ajoute les observations suivantes sur l'action de la lumière dans ces oxydations lentes :

« Lorsqu'on abandonne, pendant quelques heures, du chlorure de phosphore chargé d'un excès de phosphore au contact de l'air pour lui laisser absorber de l'oxygène, puis qu'on l'enferme dans un petit ballon qu'on scelle ensuite à la lampe, on peut le conserver *indéfiniment dans l'obscurité* sans qu'il perde sa transparence. Mais si, soit immédiatement, soit après plusieurs mois, on vient à le soumettre à l'action de la lumière diffuse, il se trouble peu à peu et laisse déposer de l'oxyde jaune de phosphore, qu'il est ensuite impossible de redissoudre dans le chlorure. Sous l'influence de la lumière directe du soleil, le précipité se forme très rapidement et sa couleur est rouge. Ces deux corps, débarrassés du phosphore en excès par le lavage au chlorure de phosphore et des acides par des lavages à l'eau, ont identiquement la même composition que l'oxyde jaune pur examiné ci-dessus. L'oxyde obtenu par ce nouveau procédé était sans doute tenu en dissolution dans la liqueur par sa combinaison avec un acide, et il en a été précipité par l'action de la lumière. »

II. — Berzélius a donné incidemment, à propos des sulfures de phosphore, une autre préparation de l'oxyde de phosphore qui dispenserait de l'emploi du chlorure. (Berzélius, *Traité de chimie*, 2e édition française, tome Ier, page 820.)

On prépare d'abord le sulfure liquide de phosphore correspondant à la formule PhS, puis on le soumet à l'oxydation lente de l'air sec. Il suffit pour cela de l'abandonner à lui-même dans un tube de verre muni d'un bouchon qui ne ferme pas hermétiquement : on voit se déposer sous le bouchon une masse blanche, et dans la partie vide du tube apparaissent des taches brunes qui augmentent peu à peu de volume ; la paroi intérieure du tube finit par se tapisser d'une couche brune d'une épaisseur croissante ; au fond du sulfure se déposent des cristaux jaunes de persulfure, et insensiblement des portions de la masse brun-jaunâtre gagnent le fond et y prennent la forme d'un liquide visqueux. Lorsqu'après deux ou trois semaines on retire le bouchon, la masse blanche, qui est de l'acide phosphoreux, s'enflamme. On remplit de suite le tube d'eau et on abandonne la liqueur à elle-même pendant une demi-heure ; la masse brune est alors décomposée et on obtient un magma épais d'un jaune orange pâle qui est formé d'acide phosphorique et d'acide sulfurique, et contient en suspension de l'oxyde de phosphore hydraté. Par le lavage avec une plus grande quantité d'eau, cet hydrate se dépose en abondance, mais la liqueur ne devient claire qu'après avoir été chauffée à 80°. A cette température, l'hydrate d'oxyde de phosphore se précipite entièrement, de sorte qu'on peut le recueillir sur un filtre, le laver et sécher. Quand il a été bien préparé, il ne contient pas de soufre. La masse brune est une combinaison anhydre des acides

phosphorique et sulfurique avec l'oxyde de phosphore. Elle est décomposée par l'eau. La majeure partie du soufre se sépare du sulfure sous la forme de persulfure cristallisé.

III. — Tout récemment, MM. Reinitzer et Goldschmidt ont obtenu l'oxyde jaune de phosphore par l'action du chloroxyde de phosphore sur le zinc métallique : les deux corps régissent déjà à froid et donnent, outre l'oxyde de phosphore, du chlorure et du méphosphate de zinc. Les mêmes chimistes ont reproduit l'oxyde de phosphore par le procédé de Le Verrier.

OXYDE ROUGE DE PHOSPHORE.

L'oxyde rouge de phosphore est aujourd'hui considéré généralement comme étant du phosphore rouge[1].

Le corps décrit autrefois sous ce nom par plusieurs chimistes était le résidu rouge qu'on obtient presque toujours dans la combustion du phosphore. La préparation la plus recommandée consistait à faire arriver un courant d'oxygène sur du phosphore maintenu en fusion au fond d'une éprouvette pleine d'eau chaude. Le phosphore brûlait : l'oxyde de phosphore restait en suspension dans l'eau sous forme de flocons rouges qui étaient recueillis et séchés. On les purifiait en traitant par différents dissolvants pour enlever l'excès de phosphore : Boettger employait un mélange de sulfure de carbone et d'alcool anhydre; c'est peut-être là ce qui a donné à Schroetter l'idée de séparer les deux états allotropiques du phosphore au moyen du sulfure de carbone.

Les propriétés du corps ainsi obtenu sont presque identiques à celles du phosphore rouge. Pour s'en convaincre, il suffit d'examiner la description suivante, donnée par M. Pelouze (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, année 1832, tome L, page 83) :

Corps rouge, sans odeur, sans saveur; n'est pas lumineux dans l'obscurité; chauffé au contact de l'air, ne s'y enflamme que vers le rouge obscur.

Une petite quantité de cet oxyde a été introduite un quart d'heure dans un bain de mercure bouillant et a parfaitement résisté. (A 350°, la transformation du phosphore rouge eu phosphore ordinaire est tellement lente qu'en un quart d'heure elle est insensible.)

Chauffé dans un tube fermé par les deux bouts, se change en acide phosphorique et phosphore qui distille.

Il est attaqué vivement par l'acide azotique, probablement à cause de son grand état de division.

Le soufre ne le décompose que vers la température à laquelle il fond et sans détonation, comme cela a lieu si facilement avec le phosphore ordinaire. (Le phosphore rouge agit exactement de même.)

Malgré cette identité de propriétés, on hésite à conclure à l'identité de compo-

1. Cependant MM. Reinitzer et Goldschmidt, qui sont revenus récemment sur cette question, admettent l'existence de deux modifications isomériques de l'oxyde de phosphore. Ils obtiennent la modification rouge en faisant réagir le phosphore vers 200 ou 250 degrés sur le chloroxyde de phosphore. (*Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 274, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIV, page 641.)

sition à cause des analyses qui ont donné toujours pour l'oxyde de phosphore une certaine quantité d'oxygène au lieu d'indiquer du phosphore pur. Mais on sait combien il est difficile de débarrasser le phosphore de produits d'oxydation : pour peu qu'il renferme d'acide phosphorique, ce dernier attire de l'eau et fixe ainsi sur le corps à analyser une nouvelle quantité d'oxygène. On remarquera enfin que les analyses publiées sont loin d'être concordantes et qu'on en avait conclu tantôt la formule Ph^5O^2 (Pelouze) [1], tantôt la formule Ph^2O (Le Verrier).

Il est fort possible que l'oxyde de phosphore (au moins l'oxyde jaune) renferme de l'hydrogène ; il appartiendrait alors à la série des composés ternaires contenant du phosphore, de l'oxygène et de l'hydrogène, et décrits par M. Gautier. Nous arrivons à ce sujet.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX OXYDES DE PHOSPHORE.

Traité de chimie de Berzélius, 2e édition française, t. I, p. 534 et 820.
Pelouze, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1832, 2e série, t. L, p. 83.
Marchand, *Journal für praktische Chemie*, t. XIII, p. 442.
Bengieser, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XVII, p. 258.
Le Verrier, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1837, t. LXV, p. 257.
Schroetter, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1853, tome XXXVIII, page 148.
M. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1873, t. LXXVI, p. 49 et 173.
MM. Reinitzner et Goldschmidt, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, p. 274, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1880, tome XXXIV, page 641.

COMBINAISONS TERNAIRES
DE PHOSPHORE, D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE

M. A. Gautier a démontré l'existence de combinaisons ternaires de phosphore, d'oxygène et d'hydrogène :

$$Ph^4HO^2; \quad Ph^5H^3O^2; \quad Ph^5H^3O^4.$$

Ces corps méritent de fixer l'attention à deux points de vue distincts. Ils rappellent par leur nature complexe les corps de la chimie organique et montrent que le phosphore, de même que le carbone, peut se souder à lui-même et à d'autres éléments. En outre ces mêmes corps, d'après leurs propriétés physiques et chimiques, paraissent contenir le phosphore dans un état allotropique analogue au phosphore rouge (M. A. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1873, tome LXXVI, pages 49 et 173; *Association française pour l'avancement des sciences*, session de Bordeaux, année 1872, page 597).

1. Le corps analysé par Pelouze avait été desséché trois jours dans le vide sur de l'acide sulfurique.

CORPS Ph^4HO^2,

soit $P^4H\theta$ en notation atomique.

Ce corps a été obtenu par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'acide phosphoreux vers la température de 79°.

Propriétés. — Ce composé est d'une belle couleur jaune, amorphe, inaltérable à l'air s'il est sec; quand il est humide, il s'oxyde lentement en émettant une légère odeur alliacée. Il est insoluble dans l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les chlorures de carbone, le protochlorure de phosphore, l'essence de térébenthine, la benzine, le chloroforme, la glycérine, l'acide acétique, l'acide phosphoreux.

Le phosphore fondu et chaud paraît le dissoudre un peu, mais en se transformant lui-même rapidement en phosphore rouge.

Ce corps est extrêmement stable. On peut le porter à 240° ou 250° dans un courant d'acide carbonique ou d'hydrogène, sans qu'il perde sensiblement de son poids. Vers 265°, il émet de l'hydrogène phosphoré et dégage un peu de phosphore ordinaire, mais ce n'est qu'à 350° ou 360° que le phosphore distille abondamment, tandis qu'il se forme un résidu oxygéné qui attaque et perce le verre.

Chauffé à l'air, ce corps s'enflamme au fond d'un tube vers 260° et brûle lentement après avoir produit une légère explosion.

Mélangé à l'oxyde de cuivre et soumis au choc, il s'enflamme sans détonation; il fait explosion quand on le frappe mêlé au chlorate de potasse.

Il est inattaquable à froid par les acides étendus, mais l'acide azotique ordinaire l'oxyde si violemment que la réaction est accompagnée d'une vive lumière. L'acide sulfurique concentré ne dégage avec lui de l'acide sulfureux que vers 200°.

L'eau à 170° le décompose aisément. Il se forme de l'hydrogène phosphoré PhH^3 et des acides phosphoreux et hypophosphoreux; à une température un peu plus élevée, on aurait de l'acide phosphorique avec une trace d'hydrogène :

$$2Ph^4HO^2 + 22HO = 2PhH^3 + 5(PhO,3HO) + PhO^5,3HO.$$

Les alcalis très étendus agissent sur ce corps; avec de la soude étendue de 50 fois son poids d'eau, il se dégage pendant des semaines un mélange d'hydrogène phosphoré PhH^3 et d'hydrogène en excès; il se fait du phosphate et de l'hypophosphite de soude et il se forme un corps brun dont la nature n'a pu être approfondie. Ce corps brun disparaît peu à peu, et la réaction finale est la suivante :

$$Ph^4HO^2 + 22HO = PhO,3HO + 2PhO^5,3HO + PhH^3 + 11H.$$

Cette réaction prouve que le nouveau corps n'est pas mêlé de phosphore rouge, car celui-ci serait sans action sur de la soude aussi diluée.

Le gaz ammoniac s'unit vivement à froid au corps Ph^4HO^2 et forme avec lui un composé d'addition d'où la chaleur chasse peu à peu l'ammoniaque : le gaz acide chlorhydrique fait reparaître le corps primitif.

L'action du carbonate de soude met bien en évidence l'existence de l'hydrogène dans le corps Ph^4HO^2. On sèche celui-ci à 200° et on le mêle avec 5 ou 6 fois son poids de carbonate de soude qui vient d'être desséché. On chauffe : il se dégage

des gaz qu'on recueille. On obtient ainsi à l'état d'hydrogène phosphoré les $\frac{4}{5}$ de l'hydrogène qu'indique la formule Ph^4HO ; il se forme en même temps du phosphore libre et de l'oxyde de carbone :

$$3Ph^4HO^2 + 6(NaO,CO^2) = 2(PhO^5,3NaO) + PhH^3 + 2CO^2 + 4CO + 9Ph.$$

L'existence de l'hydrogène résulte en outre des analyses faites sur le corps desséché à 100°, 140° et 240°, ainsi que du dégagement d'hydrogène phosphoré qui se fait vers 265°.

Préparation. — Le corps Ph^4HO^2 se prépare en faisant agir sur l'acide phosphoreux cristallisé 5 ou 6 parties de protochlorure de phosphore à la température d'ébullition de ce dernier, soit à 79°. On voit bientôt se former au fond de ces deux liquides une substance jaune dont la quantité augmente lentement. Au bout de quelques jours, on chasse l'excès de protochlorure par distillation; on refroidit le résidu à — 10° et on ajoute goutte à goutte de l'eau glacée. On jette le tout sur un filtre, on lave avec de l'eau bouillie, on sèche dans le vide, puis à 140° dans un courant d'acide carbonique. La réaction qui se produit est la suivante :

$27(PhO^3,3HO)$	$+$	$11PhCl^3$	$=$	$4Ph^4HO^2$	$+$	$22(PhO^5,2HO)$	$+$	$33HCl.$
Acide phosphoreux.		Protochlorure de phosphure.		Corps jaune.		Acide pyrophosphorique.		Acide chlorhydrique.

Si, au lieu de chauffer le mélange de protochlorure et d'acide phosphoreux à 79°, on le chauffe vers 160° ou 170° en tube scellé, on obtient la réaction limite : il se produit un corps rouge qui est du phosphore rouge, formé d'après l'équation :

$$3PhCl^3 + 7(PhO^3,3HO) = 4Ph + 6(PhO^5,2HO) + 9HCl.$$

On a en effet la relation :

$$3Ph^4HO^2 + 3(PhO^3,3HO) + PhCl^3 = 3(PhO^5,3HO) + 3HCl + 13Ph.$$

Identité probable du corps Ph^4HO^2 avec l'oxyde jaune de phosphore de Le Verrier. — L'oxyde jaune de phosphore était préparé par Le Verrier en laissant quelques jours du phosphore immergé dans du protochlorure de phosphore contenu dans des ballons mal bouchés. Il se produit ainsi une combinaison cristalline soluble dans l'eau, et cette solution précipite le sous-oxyde de phosphore quand on la fait bouillir.

« J'ai observé les mêmes faits, dit M. Gautier, avec le mélange d'acide phosphoreux et de protochlorure. Le sous-oxyde de phosphore de Le Verrier a du reste toute les propriétés du corps Ph^4HO^2, et je pense qu'il dérive non de l'oxydation lente du phosphore, mais de l'action du chlorure de phosphore sur de l'acide phosphoreux produit par l'air humide agissant sur le même chlorure. »

CORPS $Ph^5H^3O^2$,

soit $P^5H^3\Theta$ en notation atomique.

Ce corps a été obtenu par l'action de l'eau sur l'iodure de phosphore PhI^3.

Propriétés. — Ce corps est amorphe; sa couleur est d'un jaune pur; il est inodore, sans saveur, insoluble dans tous les dissolvants usuels.

Chauffé dans un courant d'acide carbonique sec, il commence à émettre vers 135° du gaz hydrogène phosphoré. Si l'on continue à élever la température, la quantité de gaz dégagée augmente, puis diminue jusqu'à 275°. A cette température, un gramme de résidu ne perd plus sensiblement en une heure ni hydrogène phosphoré, ni phosphore; ce n'est que vers 350° que du phosphore ordinaire commence à distiller abondamment. Le corps qui résulte de la décomposition opérée à 275° avec perte d'hydrogène phosphoré est jaune orangé et ressemble d'ailleurs beaucoup, au point de vue physique et chimique, au corps primitif, mais il contient encore de l'hydrogène combiné; sa composition répond à la formule $Ph^{13}H^3O^6$, de sorte que, si on le considère comme une espèce stable et définie, il se produirait, d'après la réaction suivante :

$$3Ph^5H^3O^2 = 2PhH^3 + Ph^{13}H^3O^6.$$

Le corps $Ph^5H^3O^2$, humide, s'oxyde lentement à l'air; sec, il ne s'oxyde même à 100° que très difficilement. L'acide azotique ordinaire, surtout un peu chaud, l'oxyde si violemment que les gaz deviennent incandescents et produisent souvent de dangereuses explosions. L'acide sulfurique le dissout à chaud et dégage avec lui, en l'oxydant, de l'acide sulfureux. Son mélange avec le chlorate de potasse détone par le choc. Chauffé ou frappé avec de l'oxyde de cuivre, il s'enflamme sans bruit.

Les acides étendus d'eau n'altèrent pas le corps $Ph^5H^3O^2$. Il en est tout autrement des alcalis, même très dilués. Ils brunissent immédiatement ce composé et le détruisent lentement et entièrement d'après l'équation :

$$Ph^5H^3O^2 + 5KO,HO + 8HO = PhH^3 + 6H + 3(PhO,KO,2HO) + PhO^5,HO,2KO.$$

La disparition complète à froid du corps $Ph^5H^3O^2$ dans la potasse très étendue prouve du reste qu'il n'est pas mêlé de phosphore rouge, qui serait inattaquable dans ces conditions.

Le gaz ammoniac s'unit vivement au corps $Ph^5H^3O^2$ et forme avec lui un corps brun où l'ammoniac est combiné d'une manière très instable, car il suffit de traiter cette poudre par l'acide chlorhydrique étendu pour reproduire le corps primitif. Si l'on chasse par un courant d'air sec à 35° l'excès de gaz ammoniac, il reste une combinaison répondant approximativement à la formule $(Ph^5H^3O^2,2AzH^3)$ qu'une température plus élevée décompose sans reproduire le corps primitif.

Préparation. — On jette, par petites portions, du biiodure de phosphore PhI^2 dans un grand excès d'eau à 80° ou 90°; il se fait d'abord une solution jaune-citron qui précipite bientôt d'abondants flocons d'une couleur jaune franc. Ce précipité

recueilli, lavé à l'eau bouillie, séché dans le vide, puis à 100° dans l'acide carbonique, répond à la formule $Ph^5H^5O^2$. La liqueur où ce corps s'est déposé est un mélange d'acides phosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux et iodhydrique. L'équation de la réaction est donc la suivante :

$$12\,PhI^2 + 48\,HO = Ph^5H^5O^2 + 24\,HI + 3(PhO^5,3HO) + 3(PhO^3,3HO) + PhO,3HO.$$

Cependant la quantité de corps jaune ainsi produite n'est guère que le tiers de celle qu'indique le calcul. C'est qu'en même temps a lieu une réaction secondaire, consistant en un dégagement d'hydrogène phosphoré dû à une décomposition partielle du corps $Ph^5H^5O^2$. On peut produire directement et complètement cette réaction en le chauffant quelques heures avec de l'eau à 170° :

$$Ph^5H^5O^2 + 12HO = 2\,PhH^3 + 2\,(PhO,3HO) + PhO^5,3HO.$$

La décomposition de l'iodure de phosphore par l'eau se produit quelquefois sans formation d'aucun précipité. C'est ce qui a lieu quand on mêle peu à peu l'eau à l'iodure de phosphore, et en le laissant s'échauffer ; alors, il se forme seulement des acides phosphoreux, hypophosphoreux et iodhydrique, d'après l'équation :

$$2PhI^2 + 10HO = 4HI + PhO^3,3HO + PhO,3HO.$$

Le précipité jaune obtenu dans la décomposition de l'iodure de phosphore par l'eau avait été décrit comme étant de l'hydrogène phosphoré solide Ph^2H. (M. Rüdorff, *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, tome II, page 637, et *Annales de Poggendorff*, année 1866, tome CXXVIII). Les deux corps ont en effet beaucoup de propriétés communes. Mais l'hydrogène phosphoré solide contient 98,4 pour 100 de phosphore au lieu de 89 pour 100 ; il ne laisse pas de résidu oxygéné lorsqu'on le chauffe ; enfin, il produit de violentes explosions avec l'oxyde de cuivre.

CORPS $Ph^5H^3O^4$,

soit $P^5H^3\Theta^2$ en notation atomique.

Ce composé a été obtenu par l'action du phosphore sur l'iodoforme[1].

Propriétés. — Ce corps est tout à fait analogue aux précédents. Il est amorphe, jaune-serin, inaltérable à l'air. On ne lui a trouvé aucun dissolvant.

Il peut être porté à 250°, sans rien perdre de son poids. Vers 250°, il dégage de l'hydrogène phosphoré pur et une trace de phosphore ; vers 275° ce dégagement s'arrête, le corps est alors devenu rouge-orangé ; plus haut, il laisse distiller abondamment du phosphore. Il ne s'enflamme à l'air que vers 250°.

L'eau, en tubes scellés vers 180°, le décompose suivant l'équation :

$$Ph^5H^3O^4 + 12HO = PhH^3 + \underset{\text{Acide hypophosphoreux.}}{4\,(PhO,3HO)}$$

La potasse très étendue le brunit, puis le dissout peu à peu : il se forme de

1. Les dosages de l'hydrogène faits sur ce corps n'ont pas été suffisamment concordants, dit M. Gautier, pour qu'on puisse affirmer que la formule indiquée est absolument certaine.

l'hypophosphite et du phosphate de potasse et il se dégage de l'hydrogène phosphoré et de l'hydrogène. Par un excès de potasse on n'obtient que du phosphate de potasse suivant l'équation :

$$Ph^5H^5O^4 + 12(KO,HO) + 4HO = 4(PhO^5,3KO) + PhH^3 + 16H.$$

Le gaz ammoniac sec s'unit faiblement à froid au nouveau corps avec dégagement de chaleur.

Propriétés. — On mélange des dissolutions de phosphore et d'iodoforme faites séparément, soit avec le sulfure de carbone, soit avec la benzine. Il se produit aussitôt, à la lumière, un précipité rouge-brique qui devient de jour en jour plus abondant et envahit la masse entière. Ce précipité est séparé par le filtre et lavé à la benzine ou l'iodoforme. On le sèche ensuite dans le vide. Cette matière rouge contient une substance carbonée et du biiodure de phosphore mêlés ou faiblement combinés, car si on la chauffe vers 230° dans l'acide carbonique, ce dernier corps se volatilise. Si l'on met cette poudre amorphe en suspension dans l'eau et qu'on porte celle-ci à l'ébullition, on obtient une poudre d'un beau jaune vif, exempte d'iode, qui répond, au moins approximativement, à la formule $Ph^5H^5O^4$.

On peut admettre que ce corps résulte d'une décomposition de l'iodure de phosphore accomplie d'après l'équation suivante :

$$12PhI^2 + 48HO = Ph^5H^5O^4 + 3(PhO^5,3HO) + 2(PhO^3,3HO) + 2(PhO,3HO) + 24HI.$$

ÉTAT ALLOTROPIQUE PROBABLE DU PHOSPHORE CONTENU DANS LES COMPOSÉS TERNAIRES DE PHOSPHORE, D'OXYGÈNE ET D'HYDROGÈNE.

M. A. Gautier considère le phosphore contenu dans les composés précédents comme à l'état de phosphore rouge. « Le phosphore, en passant à l'état amorphe, et en se polymérisant est devenu, dit-il, un nouveau radical susceptible, dans certaines conditions, de former des combinaisons nouvelles que le phosphore ordinaire ne saurait produire sans passer préalablement par le même état. » Les faits sur lesquels M. Gautier appuie cette manière de voir sont les suivants :

1° La richesse en phosphore de ces composés, richesse qui semble suffisante pour indiquer déjà que les divers atomes de phosphore ne pouvant être saturés par les autres éléments auxquels ils sont unis, doivent se saturer eux-mêmes, se souder pour ainsi dire en un ou plusieurs groupes, comme cela a lieu dans la molécule du phosphore rouge lui-même, et exister ainsi dans ces combinaisons dans un état polymérique ;

2° La facilité avec laquelle le phosphore peut être enlevé à ces corps par la seule action de la chaleur et transformé en phosphore ordinaire dans des conditions presque identiques à celles où le phosphore rouge subit ce changement;

3° Les réactions qui donnent naissance à cette nouvelle série de composés. Quelques unes de ces réactions se produisent sous l'influence des corps riches en iode et capables de céder aisément ce métalloïde; ce sont les conditions mêmes dans lesquelles M. Brodie a découvert que le phosphore ordinaire tend à se convertir en

phosphore rouge. Les autres réactions qui produisent ces composés, lorsqu'on les pousse à l'extrême, donnent le phosphore rouge lui-même comme terme limite et définitif ;

4° L'analogie de propriétés physiques et même chimiques de ces corps avec le phosphore rouge. Ils sont tous jaunes, orangés ou rouges, insolubles, presque inoxydables même à 100°, résistant aux acides, donnant des réactions presque identiques avec l'eau et les acides.

Nous retrouverons des questions du même genre à propos des sulfures et des iodures de phosphore.

ACIDES SULFURÉS ET SÉLÉNIÉS DU PHOSPHORE

On sait que le soufre offre d'étroites analogies avec l'oxygène au point de vue chimique : les deux corps appartiennent à une même famille naturelle et peuvent se remplacer dans certaines combinaisons. C'est ce qui explique l'existence d'acides sulfurés où un certain nombre d'équivalents d'oxygène de l'acide phosphorique et de l'acide phosphoreux sont remplacés par le même nombre d'équivalents de soufre. Ces acides sont surtout connus à l'état de sels.

SULFOXYPHOSPHATES

ou sulfophosphates

$PhO^3S^2,3MO$.

En notation atomique, l'acide sulfoxyphosphorique a pour formule PO^2SH^3.

Les sulfoxyphosphates et l'acide sulfoxyphosphorique qui leur correspond ont été découverts par M. Wurtz[1] en 1847. Ils correspondent aux sulfoxyarséniates, découverts par MM. Cloëz et Bouquet en 1844.

1. M. Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 22 février 1847, t. XXIV, p. 288, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 472.

Dans la séance de l'Académie des sciences du 8 mars 1847, M. Cloëz annonçait que de son côté il était arrivé à obtenir le sulfoxyphosphate de soude et faisait connaître la découverte de l'éther sulfoxyphosphorique. Les sulfoxyarséniates avaient été décrits par MM. Cloëz et Bouquet dès 1844 (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1844, t. XIX, p. 1100, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII).

Dans ces sels, 2 équivalents d'oxygène de l'acide phosphorique sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

Le seul sulfoxyphosphate qui soit bien connu est celui de soude. Lorsqu'on le traite par un acide non oxydant, même très faible, on met l'acide sulfoxyphosphorique en liberté, mais ce dernier n'a pas fait l'objet d'une étude particulière à cause de sa facile décomposition.

Propriétés des sulfoxyphosphates. — Le sulfoxyphosphate de soude est très soluble dans l'eau bouillante et se dépose par le refroidissement sous forme de tables hexagonales très brillantes qui dérivent d'un rhomboèdre de 104°20′ (M. de la Provostaye). Il est insoluble dans l'alcool. La composition du sulfoxyphosphate de soude est :

$$PhO^5S^2, 3NaO + 24HO.$$

Elle est donc exactement parallèle à celle du phosphate tribasique de soude,

$$PhO^5, 3NaO + 24HO.$$

Cependant, malgré cette analogie complète de composition, les deux sels ne sont pas isomorphes.

On voit que l'acide sulfoxyphosphorique est un acide tribasique, comme l'acide phosphorique ordinaire.

La dissolution du sulfoxyphosphate de soude est fortement alcaline, comme celle du phosphate correspondant.

Le chlore, le brome, l'iode le décomposent instantanément en mettant le soufre en liberté et en s'emparant d'une partie du sodium ; la liqueur devient acide, et il se forme un phosphate, comme le fait voir l'équation suivante :

$$PhO^5S^2, 3NaO + 2Cl + Aq = PhO^5, NaO + 2NaCl + 2S + Aq.$$

L'acide azotique, même très étendu, agit d'une manière analogue. Il transforme le sulfoxyphosphate en phosphate et dépose du soufre.

Les acides non oxydants, tels que l'acide chlorhydrique, décomposent le sulfoxyphosphate de soude en mettant l'acide sulfoxyphosphorique en liberté. Si l'on fait bouillir la liqueur, celui-ci se décompose en hydrogène sulfuré et en acide phosphorique :

$$PhO^5S^2, 3HO + 2HO = PhO^5, 3HO + 2HS.$$

Les acides même les plus faibles opèrent cette décomposition[1]. Il suffit de neutraliser le sulfoxyphosphate de soude alcalin par l'acide acétique pour que la liqueur répande aussitôt une odeur d'hydrogène sulfuré et que l'on obtienne, par une évaporation même très ménagée, une abondante cristallisation de phosphate de soude ordinaire.

1. D'après M. Michaelis, lorsqu'on met en liberté l'acide sulfoxyphosphorique, il ne se décompose pas seulement en acide phosphorique et hydrogène sulfuré, mais en même temps il se sépare du soufre et il se forme de l'acide phosphoreux. (M. Michaelis, *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, p. 115.)

Au moyen du sulfoxyphosphate de soude on prépare, par double décomposition, les sulfoxyphosphates insolubles : tels sont ceux de baryte, de strontiane, de chaux, de fer, de nickel, de cobalt, de plomb. Le sulfoxyphosphate de plomb est blanc au moment de la précipitation, mais au bout de quelques heures il noircit en se changeant en sulfure de plomb et en phosphate, et la liqueur devient acide :

$$PhO^5S^2, 5PbO = PhO^5, PbO + 2PbS.$$

Cette décomposition s'opère instantanément à la température de 100°.

Le sulfoxyphosphate de cuivre se décompose plus facilement encore ; ceux d'argent, de mercure, etc., n'existent pas. Lorsqu'on verse une dissolution de sulfoxyphosphate de soude dans un sel d'argent, on obtient immédiatement un précipité noir de sulfure d'argent.

Le sulfoxyphosphate de potasse est très soluble dans l'eau, ne cristallise que très difficilement et n'a pu être préparé encore à l'état de pureté.

Le sulfoxyphosphate d'ammoniaque a été obtenu par M. Chevrier en versant par petites portions le chlorosulfure de phosphore dans de l'ammoniaque liquide en grand excès ; mais ce sel est aussi peu stable que l'acide sulfoxyphosphorique. On ne peut concentrer sa dissolution ni par la chaleur, ni dans le vide, car alors il se transforme en acide métaphosphorique en abandonnant du soufre (M. Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1868, tome LXVI, page 748). On verra plus loin qu'on a obtenu l'amide correspondant à l'acide sulfoxyphosphorique, par le gaz ammoniac et le chlorosulfure de phosphore (M. Chevrier). Le chlorosulfure de phosphore $PhCl^3S^2$ est en effet le chlorure acide qui correspond à l'acide sulfoxyphosphorique, au même titre que le chloroxyde de phosphore $PhCl^3O^2$ correspond à l'acide phosphorique et le chlorure d'acétyle à l'acide acétique.

Deux *éthers sulfoxyphosphoriques* ont été décrits par M. Cloëz (M. Cloëz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 8 mars 1847, t. XXIV, p. 388, et t. XLIV, p. 482). L'éther neutre se prépare en traitant le chlorosulfure de phosphore par l'alcool sodé (tenu en suspension dans l'éther anhydre). L'éther acide s'obtient en traitant le chlorosulfure de phosphore par l'alcool ordinaire : les sels de potasse et de soude se préparent en faisant réagir une dissolution alcoolique de potasse ou de soude sur du chlorosulfure de phosphore :

$$PhCl^3S^2 + 5(KO,HO) + C^4H^6O^2 = 6HO + 3KCl + PhO^3S^2, 2KO, C^4H^5O.$$

Ces sels sont facilement solubles dans l'eau et l'alcool. Les sels de baryte et de chaux se préparent en saturant la solution aqueuse de l'acide libre avec les carbonates correspondants.

Analyses. — M. Wurtz a déterminé la composition du sulfoxyphosphate de soude par les analyses suivantes.

I. — On a chauffé un poids connu de sel avec un excès de carbonate et d'azotate de potasse ; le soufre étant ainsi changé en sulfate soluble, on l'a dosé en précipitant à l'état de sulfate de baryte.

II. — L'eau de cristallisation a été déterminée en chauffant à 150° : on a aussi dosé l'hydrogène par l'oxyde de cuivre, comme pour une analyse organique.

III. — Pour doser l'acide phosphorique, on a traité un poids connu de sel par l'acide azotique et on l'a mélangé avec un sel de fer au maximum contenant un poids connu de fer : on a précipité par l'ammoniaque en excès ; le poids de précipité, après en avoir retranché le poids du fer employé, a donné la quantité d'acide phosphorique.

IV. — Pour doser le sodium, on a oxydé un poids connu de sel par l'acide azotique et traité par du chlorure de fer et par un excès d'ammoniaque ; en évaporant la liqueur filtrée et acidulant par l'acide sulfurique, on a obtenu du sulfate de soude que l'on a pesé.

Préparation. — La production du sulfoxyphosphate de soude est fondée sur la décomposition du chlorosulfure de phosphore par la soude caustique :

$$PhCl^3S^2 + 6NaO = 3NaCl + PhO^3S^2,3NaO.$$

On traite le chlorosulfure par un grand excès de lessive de soude moyennement concentrée ; on introduit le tout dans un appareil distillatoire, et l'on chauffe au bain-marie. Il se manifeste bientôt une sorte d'ébullition qui indique une réaction énergique, et en même temps une portion du chlorosulfure passe dans le récipient avec les vapeurs aqueuses ; en outre la lessive caustique, qui renferme presque toujours des sels métalliques, noircit par suite de la formation de sulfures. Quand tout le chlorosulfure a disparu, on laisse refroidir la liqueur, qui se prend ordinairement en masse du jour au lendemain ; on laisse égoutter les cristaux, on les lave avec un peu d'eau froide et on les purifie très facilement par plusieurs cristallisations.

Il est nécessaire de faire réagir un excès de soude sur le chlorosulfure, de manière que la liqueur soit fortement alcaline à la fin de l'opération. Si l'on prolongeait trop longtemps l'ébullition de la liqueur en présence d'un excès de chlorosulfure, celui-ci, après avoir décomposé la moitié de la soude pour former avec l'autre moitié un sel basique, finirait par décomposer l'eau. La liqueur deviendrait bientôt neutre, puis acide, et l'on n'obtiendrait pas une trace de sulfoxyphosphate, car l'acide sulfoxyphosphorique libre se décompose avec une grande facilité, et déjà à la température ordinaire, en hydrogène sulfuré et en acide phosphorique.

SÉLÉNIOXYPHOSPHATES

ou *séléniophosphates*.

Dans l'action du penta-séléniure de phosphore $PhSe^5$ sur la potasse aqueuse, il paraît se former le sel de potasse d'un acide séléniophosphorique dans lequel l'oxygène de l'acide phosphorique est remplacé en tout ou en partie par du sélénium. Ce corps, de même que l'acide sulfoxyphosphorique de M. Wurtz, est stable

seulement lorsqu'il est combiné à une base. (M. Rathke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLII, page 210).

SULFOXYPHOSPHITES

$PhOS^2,2MO + nHO$.

En notation atomique, la formule de l'acide sulfoxyphosphoreux est PO^2SH^3 si on le fait correspondre à l'acide phosphoreux.

Les sulfoxyphosphites ont été découverts par M. G. Lemoine, en 1881 (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 19 septembre 1881). Ils sont à l'acide phosphoreux ce que les sulfoxyphosphates de M. Wurtz sont à l'acide phosphorique et les sulfoxyarséniates de MM. Cloëz et Bouquet à l'acide arsénique. Dans tous ces sels, 2 équivalents de soufre remplacent 2 équivalents d'oxygène de l'acide oxygéné.

Les sulfoxyphosphites les mieux étudiés sont ceux de soude et d'ammoniaque :

$$PhO\,S^2,\ 2NaO,\ 6HO,$$
$$PhO\,S^2,\ 2AzH^4O,\ 2HO.$$

Le sulfoxyphosphite de potasse est tellement avide d'eau qu'il est beaucoup plus difficile à obtenir et à examiner : le sulfoxyphosphite de plomb est très instable.

Les sulfoxyphosphites offrent la propriété remarquable de s'associer à un certain nombre d'équivalents d'hydrogène sulfuré qui viennent y remplacer l'eau de cristallisation ou même l'eau de constitution des phosphites. Ainsi, avec la soude, on a obtenu :

$$PhOS^2,\ 2NaO,\ 2HS,\ 4HO,$$

et avec l'ammoniaque :

$$PhOS^2,\ 2AzH^4O,\ 3HS.$$

Le soufre ainsi fixé est moins intimement uni à la molécule que celui qui remplace l'oxygène dans l'acide phosphoreux. Il est éliminé facilement à l'état d'hydrogène sulfuré par une faible chaleur : la plupart de ces sels subissent dès la température ordinaire une dissociation analogue à celle des sels efflorescents, et en ouvrant les tubes scellés où on les conserve, on constate toujours un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les sulfoxyphosphites ont été découverts en faisant agir le sesquisulfure de phosphore Ph^2S^3 sur les alcalis et les sulfures alcalins. Dans cette réaction, il se produit probablement d'abord l'acide sesquiphosphoreux Ph^2O^3; mais comme cet acide paraît être très instable, il s'oxyde promptement en passant au type de l'acide phosphoreux ($PhO^3, 3HO$). Les sulfoxyphosphites s'obtiennent aussi en partant du trisulfure de phosphore PhS^3.

Propriétés générales des sulfoxyphosphites. — Tous les sulfoxyphosphites appartiennent au même type, puisqu'ils renferment pour 1 équivalent de phosphore, 2 équivalents de métal.

Les sels solides dégagent avec l'acide chlorhydrique de l'hydrogène sulfuré.

Chauffés vers 200° ou 240°, sans addition d'eau, ils perdent de l'hydrogène sulfuré, mais ils retiennent obstinément, même après de longues heures de chauffe, une portion de leur soufre : ils paraissent alors donner certains composés intermédiaires, en même temps qu'il y a destruction partielle de la molécule.

Les dissolutions perdent de l'hydrogène sulfuré quand on les chauffe, et finissent par l'abandonner complètement, grâce à l'action de l'eau, en se changeant en phosphites. Ainsi, en partant du produit de la réaction de la soude caustique et en chauffant progressivement jusque vers 180° au bain d'huile, on a :

$$PhO^3, 2NaO, 2HO.$$

Le produit de la réaction du sulfhydrate d'ammoniaque donne, dans les mêmes conditions, le phosphite d'ammoniaque :

$$PhO^3, AzH^4O, 3HO,$$

sel acide qui, traité par l'acétate de plomb, se change en phosphite de plomb :

$$PhO^3, 2PbO, HO.$$

Les dissolutions des sulfoxyphosphites donnent avec l'acétate de plomb un précipité qui varie du jaune pâle au rouge-brique, suivant la composition des corps dont on part. Cette réaction prouve que les propriétés des sulfures y sont complètement dissimulées. Le précipité de sel de plomb subsiste quelque temps sans altération, surtout lorsqu'il se produit en présence d'un excès de sulfoxyphosphite : mais il finit, surtout en chauffant, par se changer en sulfure de plomb.

Production des sulfoxyphosphites de soude. — I. — Le sesquisulfure de phosphore Ph^2S^3 s'attaque facilement par une dissolution de potasse ou de soude en dégageant de la chaleur. Malgré les précautions prises pour ralentir la réaction soit par le refroidissement, soit par la dilution (au dixième), il se dégage de l'hydrogène mêlé d'un peu d'hydrogène phosphoré; on a même une très petite quantité de phosphore insoluble. En évaporant très lentement la liqueur dans le vide, on obtient des cristaux en aiguilles qui correspondent à la formule

$$PhOS^2, 2NaO, 6HO.$$

II. — Le sesquisulfure de phosphore pris en excès réagit d'une manière analogue sur le sulfhydrate de sulfure de sodium (NaS, HS), qui, en présence de l'eau, équivaut à (NaO + 2HS). La dissolution étant évaporée dans le vide, perd de l'hydrogène sulfuré ; après avoir séparé un premier dépôt, on obtient un sel qui ne diffère du précédent qu'en ce que 2HS y remplace 2HO :

$$PhOS^2, 2NaO, 2HS, 4HO.$$

On s'explique assez bien la fixation d'hydrogène sulfuré sur la molécule, puisqu'ici l'hydrogène sulfuré se trouve toujours en très grand excès.

Production des sulfoxyphosphites d'ammoniaque. — Le sesquisulfure de phosphore, pris en excès, est dissous par le sulfhydrate d'ammoniaque. Lorsqu'on évapore la dissolution dans le vide, elle perd de l'hydrogène sulfuré. On a pu la fractionner de la manière suivante.

Très souvent, surtout en été, la dissolution primitive dépose assez vite des cristaux qui, essorés et séchés dans le vide, correspondent à la formule :

$$PhOS^2, 2AzH^4O, 5HS.$$

La liqueur mère qui a fourni les cristaux et qui représente la portion la plus considérable de la masse, étant évaporée complètement dans le vide, donne :

$$PhOS^2, 2AzH^4O, 2HO.$$

Ce sulfoxyphosphite d'ammoniaque a ainsi une formule exactement semblable à celle du phosphite d'ammoniaque analysé par M. Würtz :

$$PhO^5, 2AzH^4O, HO + HO = PhO^5, 2AzH^4O, 2HO.$$

Analyses. — M. G. Lemoine a déterminé la composition des sulfoxyphosphites par les analyses suivantes.

I. — Le soufre a été dosé en l'oxydant par l'hypobromite de potasse en présence d'un excès de potasse, d'après un procédé indiqué par MM. Delachanal et Mermet pour l'analyse des sulfocarbonates (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1877, t. XII); on reprend par l'acide chlorhydrique; le soufre étant changé en sulfate soluble, on le précipite à l'état de sulfate de baryte.

II. — Pour doser le phosphore, on attaque le sel par l'acide azotique faible, puis on peroxyde par de l'acide azotique concentré; on sature par l'ammoniaque; on précipite à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien.

III. — Pour doser le sodium, on attaque le sel par l'acide azotique faible, on peroxyde par de l'acide azotique concentré : on sépare l'alcali de l'acide phosphorique en traitant par un excès de carbonate d'argent récemment précipité et desséché à très basse température (méthode de M. Chancel, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1859, t. XLIX). La liqueur filtrée est débarrassée de l'argent par un peu d'acide chlorhydrique très étendu; on évapore ensuite avec de l'acide sulfurique; on calcine et on pèse le sulfate de soude.

IV. — L'azote peut être dosé de deux manières différentes : par la chaux sodée, comme pour l'analyse des corps organiques azotés; par ébullition avec la potasse, en recueillant les vapeurs ammoniacales dans de l'acide sulfurique titré.

V. — L'hydrogène est déterminé au moyen d'une combustion par l'oxyde de cuivre, comme pour l'analyse des corps organiques sulfurés.

VI. — Le degré d'oxydation du phosphore a été apprécié au moyen du pouvoir

réducteur exercé sur l'acide chromique, d'après une méthode indiquée par Ebelmen et suivie par MM. Cloëz et Bouquet dans leur travail sur les sulfoxyarséniates. On fait bouillir le sel avec de l'acide chlorhydrique pour en chasser le soufre; on chauffe ensuite avec un mélange de bichromate de potasse et d'acide chlorhydrique, et l'on recueille les gaz dégagés dans une dissolution d'acide sulfureux parfaitement pur que l'on fait traverser par un courant d'acide carbonique pour éviter l'action de l'air. Il se forme de l'acide sulfurique qu'on dose à l'état de sulfate de baryte. La comparaison du poids obtenu avec celui que donnerait une expérience à blanc, où il n'y aurait que du bichromate de potasse, permet de calculer la quantité d'oxygène cédée pour produire un phosphate.

SULFURES DE PHOSPHORE

L'étude des sulfures de phosphore présente un double intérêt, résultant de leur parallélisme avec les combinaisons oxygénées du phosphore et des exemples très curieux qu'ils fournissent de la persistance des états allotropiques d'un corps simple dans ses combinaisons.

C'est ce qui explique les nombreuses recherches faites sur ces composés, malgré les difficultés et les dangers auxquels on est exposé en les maniant. Les principales expériences sont dues à Berzélius et à M. G. Lemoine : récemment divers chimistes allemands ont complété certains points de cette étude. Nous chercherons à coordonner ici l'ensemble de ces travaux.

Les combinaisons du phosphore et du soufre décrites jusqu'ici sont les suivantes :

Ph^2S	correspondant	au sous-oxyde de phosphore;
$Ph^3S^2 = Ph^2S, PhS$	—	» »
PhS	—	à l'acide hypophosphoreux;
Ph^2S^3	—	à un acide inconnu du phosphore;
PhS^3	—	à l'acide phosphoreux ;
PhS^4	—	à l'acide hypophosphorique;
PhS^5	—	à l'acide phosphorique;
PhS^{12} (?)	—	— —

On voit par cette simple énumération que tous les composés oxygénés du phosphore ont des termes correspondants parmi les composés sulfurés : ce parallélisme confirme l'analogie bien connue des fonctions chimiques du soufre et de l'oxygène.

Ces nombreux composés formés par le soufre et le phosphore doivent être partagés en deux groupes distincts.

Les sulfures inférieurs Ph^2S et PhS, considérés à l'état liquide, ne s'obtiennent directement qu'au moyen du phosphore ordinaire et au-dessous de 100^0 : ils n'ont

jamais été obtenus en partant du phosphore rouge : ils paraissent contenir le phosphore sous sa modification allotropique soluble constituée par le phosphore ordinaire et celui-ci, emmagasinant en quelque sorte une certaine quantité de chaleur, communique au composé lui-même un surcroît d'activité chimique.

Tous les autres sulfures paraissent au contraire renfermer le phosphore à l'état de phosphore insoluble :

Ph^2S^5
PhS^5
PhS^4
PhS^3
PhS^{12}.

Il faudrait y ajouter, d'après Berzélius, deux modifications allotropiques solides des sulfures inférieurs Ph^2S et PhS, mais l'existence même de ces modifications allotropiques doit être considérée aujourd'hui comme très douteuse.

SOUS-SULFURE DE PHOSPHORE

(*Hyposulfide phosphoreux de Berzélius.*)

Ph^2S, soit P^4S en notation atomique.

Ce sulfure se présenterait, d'après Berzélius, sous deux états isomériques distincts : l'état liquide, anciennement connu, et un état solide beaucoup moins altérable.

SOUS-SULFURE LIQUIDE.

Propriétés. — Le sous-sulfure de phosphore, à la température de zéro et au-dessus, est liquide et incolore : il est aussi peu coulant qu'une huile grasse.

Il peut cristalliser par le froid, à quelques degrés au-dessous de 0°. Il forme alors, d'après Berzélius, un assemblage de cristaux microscopiques incolores et transparents qui fondent lorsqu'on les rapporte à une température légèrement supérieure à 0°. D'après les expériences récentes de M. Schulze qui seront décrites plus loin, il y aurait au contraire pendant ce refroidissement séparation d'un excès de phosphore.

Berzélius affirme que ce sulfure « peut être distillé dans une atmosphère exempte d'oxygène sans éprouver d'altération ». Cette expérience est extrêmement dangereuse et ne doit être tentée que sur une faible quantité, parce que, dès que le liquide est porté au-dessus de 100°, il se produit une violente réaction, accompagnée d'un énorme dégagement de chaleur.

Le sous-sulfure de phosphore est insoluble dans l'alcool et l'éther, mais ces

liquides s'altèrent graduellement à son contact et dissolvent les produits de la réaction. Les huiles grasses et volatiles le dissolvent en petite quantité.

Le sous-sulfure peut dissoudre à l'aide de la chaleur une nouvelle quantité de phosphore; par le refroidissement, ce phosphore se dépose sous forme de cristaux réguliers.

D'après M. Wicke, le sous-sulfure se troublerait lorsqu'on l'expose au soleil, mais il redeviendrait limpide dans l'obscurité.

Le sous-sulfure de phosphore s'enflamme facilement à l'air, surtout quand il est absorbé par des corps poreux. Quand on le chauffe légèrement, il brûle avec une flamme accompagnée de fumées blanches.

Le sous-sulfure se conserve facilement dans un flacon bien rempli d'eau bouillie et bouché; dans l'eau chargée d'air, au contraire, le phosphore se transforme peu à peu, aux dépens de l'oxygène, en acide phosphorique qui rend la liqueur acide. Quand on le fait bouillir avec de l'eau, il dégage de l'hydrogène sulfuré, mais avec assez de lenteur; on peut admettre que la réaction est la suivante :

$$Ph^2S + 10\,HO = HS + 2\,PhO^5 + 9\,H.$$

Avec la potasse et la soude caustique il y a décomposition : il se forme alors, d'après Berzélius, des sulfures et des phosphates.

On verra plus loin que, chauffé au-dessus de 100°, le sous-sulfure de phosphore dégage une très grande quantité de chaleur et se transforme en sesquisulfure et phosphore libre :

$$5\,Ph^2S = Ph^2S^3 + 4\,Ph.$$

Préparation. — I. — Le moyen le plus simple d'obtenir le sous-sulfure de phosphore consiste à combiner directement 1 équivalent de soufre avec 2 équivalents de phosphore. On opère généralement en introduisant les deux corps dans un tube où l'on a fait arriver de l'acide carbonique sec et que l'on ferme ensuite à la lampe. On chauffe au bain-marie de manière à faire fondre le phosphore : le soufre s'y dissout peu à peu.

Cette expérience si simple n'est pas sans quelques dangers; il m'est arrivé quelquefois, quoique très rarement, d'avoir de violentes explosions en chauffant des tubes de ce genre dans l'eau bouillante sans précautions spéciales. C'est que le sous-sulfure de phosphore éprouve, comme on le verra plus loin, une transformation chimique très énergique un peu au-dessus de 100° et il suffit pour cela qu'un seul point de la masse atteigne une température d'environ 120°. Si donc il y a une cause quelconque de surchauffe, provenant par exemple du fond métallique du bain-marie, une explosion pourra avoir lieu.

Du reste, il n'est pas nécessaire de chauffer les deux corps. En abandonnant à froid le phosphore et le soufre dans un tube fermé, le mélange se liquéfie de lui-même à froid, si la température n'est pas trop basse, au-dessus de 16° par exemple; en attendant un jour ou deux, la liquéfaction devient complète[1].

1. M. Wicke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1853, tome LXXXVI, page 115. — M. G. Lemoine, *Thèses pour le doctorat ès sciences*, de la faculté de Paris, 21 juin 1865.

Les anciens chimistes qui ont décrit les sulfures de phosphore les préparaient en fondant ensemble le soufre et le phosphore sous un liquide : eau (Pelletier) : alcool (Böttger) : huile de pétrole (Dupré). En répétant ces expériences, il faut avoir le plus grand soin de ne jamais s'exposer à dépasser, même pour un seul point de la masse, la température de 100°.

II. — On peut encore obtenir le sous-sulfure de phosphore en traitant le phosphore par une dissolution alcoolique de persulfure de potassium. On opère dans un flacon fermé que l'on chauffe d'abord légèrement pour fondre le phosphore : la réaction, d'après Böttger, se fait ensuite en quelques jours. On décante la liqueur alcoolique, et on enlève l'excès de sulfure alcalin en lavant le mélange avec un peu d'eau bouillie. Le sulfure de phosphore qui reste est un liquide bien clair et transparent, tandis que, dans la méthode précédente, il est souvent mêlé de parcelles de soufre non dissoutes.

M. Schulze a repris récemment l'étude de cette réaction. Il a constaté qu'elle s'accomplit avec les dissolutions aqueuses de polysulfures alcalins aussi bien qu'avec les dissolutions alcooliques; au bout de six jours, en chauffant environ 8 heures par jour, jusque vers la température de fusion du phosphore, on a un liquide auquel l'analyse assigne une composition voisine de la formule Ph^2S.

D'après M. Schulze, l'état allotropique du soufre employé a une très grande influence sur la formation du sulfure de phosphore (*Journal für praktische Chemie*, année 1880, tome XXII, page 116). C'est seulement le *soufre soluble* qui peut s'unir directement à froid avec le phosphore. Les liquides plus ou moins troubles que l'on obtient d'ordinaire en voulant combiner le soufre avec le phosphore doivent cet aspect à ce que le soufre dont on se sert contient une certaine quantité de soufre insoluble. Le phosphore à la température de sa fusion (44°) ne réagit pas non plus sur le soufre insoluble : la dissolution ne se fait que vers 80° et devient rapide vers 90° ou 95°.

SOUS-SULFURE SOLIDE.

Propriétés. — La modification isomérique décrite par Berzélius pour le sous-sulfure de phosphore Ph^2S a d'après lui une couleur d'un rouge de cinabre intense; cette couleur « ressemble beaucoup à celle de l'oxyde de phosphore préparé par voie sèche ».

« Ce corps, dit Berzélius, est toujours à l'état de poudre, et offre sous le microscope composé des surfaces anguleuses et brillantes, indices d'une texture cristalline; mais les grains les plus petits sont encore opaques. Il n'a ni odeur ni saveur. Chauffé dans un petit appareil distillatoire rempli de gaz hydrogène, il se volatilise sans entrer en fusion. En même temps, il prend une teinte plus foncée, et finit par devenir noir ou d'un brun noirâtre; mais par le refroidissement il reprend sa couleur primitive. Pendant qu'on le chauffe, il diminue continuellement de volume, tandis que dans le récipient il se condense en un liquide incolore qui est le sulfure liquide. Il résulte de là qu'en se réduisant à l'état de gaz il a passé de la modification rouge à la modification ordinaire; mais ce changement ne s'opère

qu'à une température qui dépasse le point d'ébullition de cette dernière modification. »

Le sous-sulfure rouge « se combine avec les sulfobases et imite en cela la manière dont se compose l'oxyde de phosphore avec les oxybases; dans les composés qui en résultent, le sous-sulfure et la sulfobase renferment la même quantité de soufre ».

Préparation. — Voici textuellement la préparation indiquée par Berzélius. « On place dans un tube long de 6 à 8 pouces une couche de carbonate de soude anhydre de deux pouces d'épaisseur; on y verse goutte à goutte du sous-sulfure liquide et quand le carbonate de soude en est légèrement imbibé, on ferme le tube avec un bouchon muni d'un tube de dégagement étroit. Tout étant ainsi disposé, on fait plonger le tube dans un bain de sable; le sable doit s'élever extérieurement un peu au-dessus du niveau du sel contenu dans le tube. On chauffe le bain de sable de manière que l'eau contenue dans un vase placé à côté du tube se maintienne sans cesse en ébullition. En retirant le tube de temps à autre du sable, on voit que la masse jaunit d'abord sans fondre, et qu'elle prend ensuite, au fond, une couleur rouge qui s'étend de plus en plus et augmente en même temps d'intensité. Au-dessus de la masse saline, se dépose sur le tube un sublimé spontanément inflammable d'acide phosphoreux, formé aux dépens de l'air du tube et de l'air qui se renouvelle insensiblement à travers le tube de dégagement. Lorsqu'on voit que la couleur rouge ne s'étend pas davantage, on retire le tube du bain de sable et on le laisse refroidir. Dès qu'il est parfaitement froid, on raye le tube avec une lime, à une ou deux lignes au-dessous de la limite supérieure de la couleur rouge, on rompt le tube en ce point, et on jette les bouts de suite dans des verres pleins d'eau, parce que les surfaces de la masse saline s'enflammeraient au moment même du contact de l'air. L'eau dissout du sulfophosphite, du phosphate et du carbonate de soude, tandis qu'il reste une poudre rouge qu'on lave bien à l'eau froide préalablement purgée d'air par l'ébullition, et qu'on laisse sécher dans le filtre, en plaçant celui-ci sur du papier Joseph. Si l'on desséchait cette poudre dans le vide, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, elle s'enflammerait lorsqu'on ferait arriver l'air, et si on la desséchait dans l'air, également au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique, elle pourrait s'enflammer sous l'influence de la chaleur produite par la condensation rapide du gaz aqueux, au moment où on la retirerait de dessous la cloche. Si elle contenait la plus petite portion de sous-sulfure de phosphore liquide non altéré, il serait impossible de la dessécher sans qu'elle s'enflammât.

.... « La formation du sous-sulfure de phosphore s'explique de la manière suivante. Par l'action de la chaleur sur le mélange, il se produit du sulfophosphite de soude (combinaison du sulfure de sodium avec le sulfure de phosphore) et du sous-sulfure de phosphore. Si la quantité de sous-sulfure de phosphore est trop petite, on obtient du phosphore, et, lorsqu'elle est trop grande, il se forme d'autres combinaisons rouges qui contiennent moins de phosphore. Il est donc nécessaire que la quantité de sous-sulfure de phosphore soit limitée, et surtout que ce corps ne soit pas mis en excès. L'acide phosphoreux qui se dépose sur la masse saline est produit en majeure partie par du phosphore auquel manque du soufre avec lequel

il puisse se combiner; ce phosphore se volatilise à une température à laquelle le sous-sulfure rouge se conserve très bien. Si, pendant la préparation, la température s'élève (ce qui ne saurait avoir lieu avec un bain de sable ordinaire), la masse noircit sans entrer en fusion; le phosphore réduit l'acide carbonique, et l'on obtient un charbon chargé de phosphore et mêlé de phosphate et de métaphosphate de soude, ainsi que du persulfure de sodium. »

Discussion des expériences de Berzélius. — J'ai cherché moi-même à préparer ce sous-sulfure isomérique Ph^2S en suivant exactement les prescriptions précédentes. La réaction n'a lieu qu'au-dessus de 100°, mais lorsque la température est trop élevée, elle donne naissance à du charbon réduit; en n'allant pas trop loin, on obtient une poudre rouge, mais cette poudre recueillie sur un filtre, lavée à l'eau bouillie, et traitée en outre par le *sulfure de carbone*, ne contient pas de soufre. L'action du carbonate de soude sur le sous-sulfure liquide Ph^2S produit donc du *phosphore rouge*. Les expériences de Berzélius ont été exécutées avant que le phosphore rouge ne fût nettement connu: il est plus que probable que c'est seulement cet état allotropique du corps simple, et non un état isomérique du sulfure Ph^2S qui se produit[1].

PROTOSULFURE DE PHOSPHORE

(*Hyposulfide phosphorique de Berzélius.*)

PhS, soit P^2S en notation atomique.

De même que le sous-sulfure, le protosulfure PhS a été décrit par Berzélius sous deux modifications isomériques distinctes.

PROTOSULFURE LIQUIDE.

Ce corps, anciennement connu, est tout à fait analogue au sous-sulfure, et il n'y a presque qu'à répéter ce que nous avons dit à ce sujet. Il n'est pas bien démontré que ce soit un véritable composé défini : plusieurs chimistes le considèrent comme une simple dissolution de soufre dans le sous-sulfure Ph^2S.

Propriétés. — Liquide transparent, jaune clair, peu coulant. Il a une odeur forte et repoussante, extrêmement persistante, qui rappelle à la fois celle de l'acide phosphoreux et celle du chlorure de soufre.

1. Il ne faudrait cependant pas conclure de l'expérience décrite par Berzélius que le sous-sulfure liquide Ph^2S renferme le phosphore à l'état de phosphore rouge. En effet, la réaction n'ayant lieu qu'à une température supérieure à 100 degrés, Ph^2S se change en Ph^2S^3 et c'est ce dernier sulfure qui est décomposé par le carbonate de soude.

A un certain nombre de degrés au-dessous de zéro (mélange de neige et de sel), il se prend en une masse incolore de petits cristaux entrelacés ; mais il exige, pour cristalliser, une température plus basse que celle qui est nécessaire à la solidification du sous-sulfure. Les cristaux ainsi déposés fondent de nouveau lorsqu'on les reporte à une température légèrement supérieure à 0°. D'après les expériences récentes de M. Wicke et de M. Schulze, qui seront rapportées plus loin, il y aurait au contraire pendant ce refroidissement séparation d'une certaine quantité de soufre (M. Wicke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1855, tome LXXXVI, page 115. — M. Schulze, *Journal für praktische Chemie*, année 1880, tome XXII, page 118).

De même que pour le sous-sulfure, Berzélius affirme que « dans une atmos-« phère exempte d'oxygène, le protosulfure distille sans subir d'altération : à l'état « gazeux, il est incolore. » Cette expérience est extrêmement dangereuse, encore plus que pour le sous-sulfure ; nous ne saurions trop engager à ne pas la répéter, même sur une très petite quantité de matière.

L'alcool, l'éther et les huiles exercent sur ce corps la même action que sur le composé précédent.

A l'air, le protosulfure s'enflamme facilement à une température peu élevée. Il ne s'enflamme pas spontanément quand on en fait tomber une goutte sur un corps solide ; mais quand il est absorbé à l'air par un corps poreux, il ne tarde pas à s'échauffer et à prendre feu.

L'oxydation lente du protosulfure de phosphore donne, d'après Berzélius, des résultats différents suivant qu'elle s'opère dans une atmosphère sèche ou humide. — Avec l'air sec qui se renouvelle lentement, on obtient, outre l'acide phosphoreux, un mélange qui contient de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique et qui tient en suspension de l'oxyde de phosphore : en traitant cette combinaison par l'eau, on sépare de l'oxyde de phosphore hydraté, comme nous l'avons vu à propos de ce corps. — Au contraire, dans une atmosphère humide, le protosulfure de phosphore donne de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique hydratés : l'expérience se fait en mettant sous une cloche deux verres de montre contenant l'un le protosulfure, l'autre de l'eau : on place un petit morceau de bois sous le bord de la cloche pour que l'air puisse se renouveler lentement ; la cloche se remplit de fumée et ses parois intérieures se recouvrent d'une rosée acide contenant de l'acide phosphorique et de l'acide sulfurique.

Conservé dans un flacon rempli d'eau bouillie, le protosulfure de phosphore subit peu d'altération et l'eau reste limpide. Cependant lorsqu'on ouvre le flacon après quelques jours, on s'aperçoit que l'eau répand une odeur d'hydrogène sulfuré, ce qui prouve qu'il y a eu une décomposition lente. Dans l'eau chargée d'air et avec un vase ouvert, le protosulfure abandonne du soufre qui rend l'eau trouble, mais cette décomposition est excessivement lente.

On verra plus loin que, chauffé au-dessus de 100°, le protosulfure dégage une grande quantité de chaleur, encore supérieure à celle que fournit le sous-sulfure, et se transforme en sesquisulfure et phosphore libre :

$$3\,PhS = Ph^2S^3 + Ph.$$

D'après Berzélius, le protosulfure de phosphore est décomposé par les alcalis caustiques. « Il se forme du phosphate et du sulfhydrate alcalins et un polysulfure alcalin qui tous sont dissous par la liqueur, de sorte qu'il ne reste que très peu de phosphore exempt de soufre. »

« Lorsqu'on chauffe doucement ce sulfure en présence d'un sulfure métallique, au milieu d'un gaz exempt d'oxygène, tel que le gaz hydrogène, les deux composés réagissent l'un sur l'autre; il se dégage beaucoup de chaleur, et une grande partie du sulfure distille avec une violence qui tient de l'explosion. La combinaison produite est un sulfure double dans lequel le protosulfure se trouve dans un autre état isomérique. »

« Lorsqu'on fait digérer le protosulfure avec des solutions métalliques, ces dernières déposent lentement des sulfures qui contiennent des quantités variables de sulfures doubles. Dans ce cas le phosphore s'oxyde insensiblement aux dépens des sels métalliques, de sorte qu'on n'obtient jamais les mêmes résultats. Le phosphate qui se forme se dissout presque toujours dans l'acide abandonné par le sel métallique. Il est difficile d'obtenir toujours dans le même état les sels qui se précipitent parce que, suivant la température et suivant le degré de concentration de la solution de sel métallique, des quantités variables de phosphore s'acidifient dans le précipité, aux dépens de l'oxyde métallique. Mais les sels ainsi produits renferment le sous-sulfure de phosphore dans une modification isomérique différente de celle obtenue par voie sèche. »

Préparation. — Le protosulfure de phosphore se forme comme le sous-sulfure, en chauffant au-dessous de 100° du phosphore et du soufre pris à équivalents égaux. On doit opérer avec des précautions encore plus grandes que celles que nous avons indiquées, car si par suite d'une surchauffe accidentelle une explosion se produisait, elle serait encore plus dangereuse que pour le sous-sulfure.

Comme dans cette préparation le soufre entre en plus grande quantité que dans celle du sous-sulfure, le liquide obtenu en contient presque toujours une petite quantité qui n'est pas dissoute et qui le rend trouble. On l'éclaircit en le filtrant sous l'eau à travers une toile serrée, par exemple une toile de lin. Souvent aussi il suffit de faire reposer suffisamment longtemps le liquide pour qu'il devienne bien clair.

Rappelons que d'après les recherches de M. Schulze, décrites plus haut à propos du sous-sulfure, la combinaison n'est bien complète, au moins à froid, qu'avec le soufre soluble.

PROTOSULFURE SOLIDE.

Propriétés. — La modification isomérique décrite par Berzélius pour le protosulfure de phosphore PhS a « une belle couleur orange pur, dans laquelle le jaune prédomine.... Il n'a ni odeur ni saveur, et ne s'altère ni à l'air ni à l'eau. Par la distillation sèche, il se transforme en protosulfure liquide sans entrer d'abord en fusion. Par l'action de la chaleur, sa couleur devient d'abord foncée puis noire, mais pendant le refroidissement il reprend sa couleur primitive. »

A l'air, il ne s'enflamme qu'à une température voisine de 100°. Introduit dans une solution concentrée de potasse caustique, il laisse dégager, tant que l'alcali est en excès, du gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. L'ammoniaque caustique ne le dissout que très difficilement.

Préparation. — La préparation décrite par Berzélius pour le protosulfure solide consiste à chauffer le protosulfure liquide avec du sulfure de manganèse ; il se produit un sulfosel qui, traité par un acide, laisse le sulfure de phosphore modifié.

« On précipite un sel de manganèse par le sulfhydrate d'ammoniaque. Le précipité est bien lavé, séché et doucement chauffé dans un courant d'hydrogène sulfuré ; quand il ne s'en dégage plus ni de l'eau, ni du soufre, on le laisse refroidir au milieu du courant d'hydrogène sulfuré, que l'on chasse ensuite par de l'air sec. De cette manière, on obtient du sulfure de manganèse en grumeaux poreux. Le sulfure de manganèse préparé par voie sèche est trop compact pour pouvoir servir dans cette expérience. On souffle alors à un tube de verre trois boules, distantes l'une de l'autre d'un demi-pouce, et on place le sulfure de manganèse dans celle du milieu. A l'aide d'une pipette, on verse du protosulfure de phosphore liquide sur le sulfure, de manière à l'humecter dans toute sa masse. D'un autre côté, on a monté d'avance un appareil propre à produire du gaz hydrogène ; en se dégageant le gaz traverse un tube chargé de chlorure de calcium. On fait communiquer cet appareil avec une des extrémités du tube contenant le sulfure de manganèse, et on chasse l'air de ce tube, le plus promptement possible, par un courant de gaz hydrogène. Tout étant ainsi disposé, on rechauffe très doucement la boule du milieu à l'aide d'une lampe à esprit-de-vin. Le protosulfure de phosphore se combine alors avec le sulfure de manganèse, et il se dégage tant de chaleur que l'excès de sulfure de phosphore est chassé avec une violence presque égale dans les deux boules placées à côté de celle du milieu. Ensuite, ce sulfure passe, au milieu du courant de gaz hydrogène, de la boule placée le plus près du tube de chlorure de calcium dans la boule du milieu, et de celle-ci dans la dernière. Quand les deux premières boules n'offrent plus aucune trace de protosulfure de phosphore condensé, on laisse refroidir l'appareil, en continuant toujours d'y faire passer un courant de gaz hydrogène. Cette opération exige une chaleur très modérée. Une lampe à esprit-de-vin, dont la mèche cylindrique s'élève à peine assez pour que la flamme forme un anneau bleu, doit être tenue à une distance de deux pouces de la boule ; souvent même la chaleur ainsi produite est déjà trop forte. La combinaison qui se produit est d'un vert jaunâtre et quand la température s'élève trop, on voit sur-le-champ apparaître, au fond de la boule, la couleur verte plus foncée du sulfure de manganèse. On laisse alors refroidir la boule, afin que le protosulfure de phosphore qui reste soit absorbé et entre de nouveau en combinaison avec le sulfure quand on chauffe. L'opération qui consiste à distiller l'excès de protosulfure d'une boule dans l'autre exige beaucoup de temps [1], et pendant qu'on l'exécute, on voit paraître, tant sur le produit que sur les parois intérieures du verre, des taches rouges de sulfure de phosphore nouvellement formées. Le produit vert jaunâtre est le sulfure double de phosphore et

1. Berzélius dit ailleurs plusieurs heures (t. III, p. 522).

de manganèse. On le retire du tube, on enlève les taches rouges qui se trouvent seulement à la surface, et on y verse de l'acide chlorhydrique, qui dissout le sulfure de manganèse avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, et laisse une poudre orange exempte de sulfure de manganèse. Cette poudre est bien lavée et séchée à l'air ou à l'aide de l'acide sulfurique. C'est le protosulfure de phosphore. »

Discussions des expériences de Berzélius. — Je serais porté à croire que le protosulfure solide décrit par Berzélius n'est autre que le sesquisulfure Ph^2S^3 dont on verra bientôt les propriétés. En effet, le protosulfure liquide chauffé seul au-dessus de 100° donne précisément ce sesquisulfure Ph^2S^3 avec une réaction très violente qu'on retrouve dans la préparation indiquée par Berzélius : ce serait alors ce sesquisulfure qui formerait une combinaison avec le sulfure de manganèse et qui se régénérerait ensuite par l'action de l'acide chlorhydrique.

La plupart des propriétés décrites par Berzélius confirment cette interprétation. Le protosulfure isomérique est jaune [1] (*pomeranzen gelbes Pulver*); il ne s'enflamme que vers 100°; il est difficilement soluble dans l'ammoniaque.

COMBINAISON DES DEUX SULFURES INFÉRIEURS SOLIDES DE PHOSPHORE

Ph^2S,PhS.

Berzélius a décrit, non seulement deux états isomériques solides des sulfures inférieurs Ph^2S et PhS, mais encore leur combinaison (Ph^2S,PhS). Il en cite l'analyse, ce qu'il ne fait pas pour les corps précédents.

Propriétés. — « La combinaison (Ph^2S,PhS) est une masse couleur rouge de minium. Elle n'a ni odeur, ni saveur et ne s'altère point à l'air. Soumise à la distillation sèche, elle se transforme en une *combinaison liquide* correspondante. Elle s'enflamme bien au-dessous de 100° et brûle avec une flamme brillante comme celle du phosphore, en répandant une épaisse fumée. » Elle se dissout dans le protosulfure de phosphore bouillant, et donne ainsi une solution rouge; après la distillation du protosulfure (?), elle reste sous forme d'un gâteau rouge foncé, un peu mou et susceptible d'être rayé par l'ongle.

1. C'est par erreur que dans la dernière édition du *Traité de chimie générale* de MM. Pelouze et Fremy, on a indiqué le protosulfure isomérique comme étant *rouge*. (*Traité de chimie générale*, 3e édition, année 1865, t. I, p. 666.)

Préparation. — La combinaison (PhS,Ph^2S) a été obtenue par Berzélius en faisant réagir le protosulfure liquide PhS sur le sulfure de zinc préparé par voie humide; il opérait avec les mêmes précautions que pour produire le protosulfure isomérique solide avec le sulfure de manganèse.

Dans cette expérience, « il suffit d'avoir un tube à deux boules parce que la combinaison s'opère sans qu'il se dégage beaucoup de chaleur. Le sulfure de zinc devient d'abord jaune, puis quand on continue à le chauffer jusqu'à ce que la première boule ne renferme plus de protosulfure condensé liquide, il prend une belle couleur rouge, semblable à celle du minium. Le produit de la distillation contient moins de phosphore que le protosulfure, et dépose des cristaux qui n'ont point été examinés, mais qui consistent probablement en pentasulfure. La combinaison ainsi obtenue est rouge dans toute sa masse, et donne une poudre d'un beau rouge de minium. Si l'on chauffe cette combinaison très peu au delà du degré où elle a pris naissance, elle prend dans le vase distillatoire une couleur blanche, tandis qu'un sulfure de phosphore liquide passe à la distillation.

« Lorsqu'on traite cette combinaison par l'acide chlorhydrique concentré, le sulfure de zinc se dissout avec dégagement de gaz hydrogène sulfuré, et il reste à la fin une masse rouge. Si la matière soumise à l'action de l'acide a été employée à l'état de fragments, cette masse conserve la forme des fragments; du reste, elle est très légère, se soulève fréquemment et s'attache aux parois du verre, d'où il est difficile de la faire retomber dans le liquide. Après avoir été lavée, elle peut être desséchée au moyen de l'acide sulfurique ou simplement à l'air. Elle est composée de sous-sulfure et de protosulfure de phosphore. Dans la première réaction qu'exerce ce dernier sur le sulfure de zinc, il se forme un sulfosel double de zinc et de protosulfure de phosphore; ce sulfosel se transforme, sous l'influence prolongée d'une douce chaleur et par l'action du protosulfure, en une combinaison de 1 équivalent de sulfure double de zinc et de protosulfure de phosphore avec 1 équivalent de sulfure de zinc saturé par 1 équivalent de sous-sulfure de phosphore. De là vient que le produit de la distillation jouit de la propriété de donner des cristaux de pentasulfure de phosphore. »

DISCUSSION SUR LA NATURE VÉRITABLE DES SULFURES INFÉRIEURS LIQUIDES DE PHOSPHORE

Dans ces derniers temps, on s'est demandé quelle est la véritable nature des sulfures inférieurs liquides de phosphore Ph^2S et PhS et si ces corps sont des combinaisons chimiques véritables.

Nous résumerons les expériences faites récemment en Allemagne pour résoudre cette question : elles sont dues principalement à M. Schulze (*Journal für praktische Chemie*, tome XXII, page 115, année 1880).

Phénomènes thermiques dans l'action du phosphore sur le soufre. — M. Ramme avait constaté qu'en fondant sous l'eau du phosphore et du soufre il n'y a aucune élévation de température appréciable ; il en concluait que les sulfures inférieurs de phosphore sont de simples mélanges (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome XII, pages 940 et 1350).

M. Schulze a répété la même expérience en prenant du soufre soluble qui, comme nous l'avons vu plus haut d'après lui, agit seul à froid sur le phosphore : 100 grammes de phosphore en grains furent mêlés à 30 grammes de soufre soluble dans un cylindre qui était plongé jusqu'au bord dans une sorte de calorimètre à eau. La combinaison eut lieu rapidement, mais sans élévation de température appréciable : il y eut au contraire un faible abaissement de température de 0°,5 environ (*Journal für praktische Chemie*, année 1880, tome XXII, page 118).

Essai de séparation par refroidissement. — I. — Le sous-sulfure Ph^2S ne se solidifie pas à une température déterminée en une masse homogène ; il laisse déposer déjà à 8° ou 9° des cristaux de phosphore qui se redissolvent si l'on réchauffe vers 15°.

Dans les analyses faites à ce sujet, M. Schulze a trouvé :

Liquide primitif. . . .	79,5 p. 100 de phosphore	et	20,5 p. 100 de soufre (Ph^2S).
Partie cristallisée à 9°.	98,0 p. 100	—	1,8 p. 100 de soufre.
Partie liquide à 9° . .	75,0 p. 100	—	24,1 p. 100 de soufre.

Ce qui correspond à 1,606 équivalents de phosphore pour 1 de soufre.

II. — Le protosulfure PhS dépose par le refroidissement des cristaux de soufre ; l'analyse de la partie restée liquide a donné à M. Schulze :

Partie liquide. . . . 77,9 p. 100 de phosphore et 22,5 p. 100 de soufre.

Ce qui correspond à 1,787 équivalents de phosphore pour 1 de soufre.

M. Wicke avait annoncé au contraire qu'en faisant dissoudre du soufre dans le sous-sulfure Ph^2S et soumettant au refroidissement, la partie liquide correspond à la formule Ph^2S qui serait alors la combinaison véritable (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXVI, page 115).

Essais de séparation par les dissolvants. — I. — M. Schulze a d'abord essayé de dédoubler les sulfures de phosphore en faisant agir un seul dissolvant tel que le sulfure de carbone. Ce liquide se mêle au sulfure en toutes proportions et il suffit d'une très petite quantité pour empêcher la solidification par refroidissement. Dans tous les cas, le sulfure de carbone dissout le phosphore plus abondamment que le soufre, mais ici la tendance du soufre à cristalliser aux basses températures est combattue par l'attraction du phosphore ; les trois éléments du mélange semblent enchaînés les uns aux autres par leurs attractions mutuelles. On ne connaît aucun liquide qui dissolve le phosphore sans dissoudre le soufre ; aussi ne peut-on pas faire ainsi de séparation véritable.

II. — Cette séparation peut cependant s'effectuer, au moins en partie, par un mé-

lange de deux liquides. Prenons une dissolution concentrée de soufre dans le sulfure de carbone et ajoutons-y du chloroforme ou de l'essence de pétrole : le soufre se déposera et, si l'on n'ajoute que peu de chloroforme, il cristallisera. De même une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone est précipitée par le chloroforme à l'état de gouttelettes qui retiennent un peu de sulfure de carbone : en répétant l'expérience, on enlève ce résidu et le phosphore se sépare à l'état solide.

Prenons maintenant une dissolution de sulfure de phosphore dans le sulfure de carbone : s'il y a un excès de soufre, il est d'abord précipité ; en général, il se sépare une dissolution de phosphore et de soufre dans très peu de sulfure de carbone ; en éliminant ce liquide par la répétition du même procédé, la disolution finit par laisser un sulfure de phosphore dont la composition varie suivant les proportions du mélange initial.

M. Schulze, en appliquant cette méthode au sous-sulfure Ph^2S, a pu en retirer du phosphore presque pur. « Le sous-sulfure Ph^2S fut traité par son volume de sulfure de carbone, puis agité avec 2 volumes de chloroforme. On vit se séparer du mélange liquide le sulfure de carbone inaltéré, ayant peu diminué de volume ; il retenait environ de volume de sulfure de carbone, qu'on élimina complètement en agitant avec 1 volume de chloroforme. Ces mêmes opérations furent répétées une seconde, puis une troisième fois, et le sulfure fut ainsi réduit à l'état pâteux. Après une quatrième fois, on obtint le phosphore solide, presque pur (98,5 % de phosphore) et ayant un volume égal à peu près à la moitié du sulfure primitif. »

Essais de séparation par distillation. — En chauffant à une température un peu supérieure à 100° les sulfures de phosphore liquides dans un courant d'hydrogène, M. Schulze a obtenu un peu de phosphore qui était entraîné dans un appareil de condensation. Cette expérience ne doit être faite qu'avec d'extrêmes précautions, parce qu'on risque toujours d'y voir se produire l'explosion qui accompagne la transformation des sulfures inférieurs de phosphore en sesquisulfure Ph^2S^3.

Conclusion. — M. Ramme et M. Schulze, examinant l'ensemble des dédoublements précédents, ont cru pouvoir conclure que les sulfures inférieurs de phosphore ne sont pas des combinaisons véritables. M. Ramme les envisage comme des mélanges huileux. M. Schulze dit qu'elles tiennent le milieu entre un mélange mécanique et une combinaison chimique : il les appelle une *combinaison mécanique*, et les compare à des dissolutions très concentrées, telles que celle du phosphore dans le sulfure de carbone, où un corps atteint la limite de sa divisibilité physique. Il rapproche cette réaction du phénomène bien connu de l'action de la glace sur le chlorure de sodium où se forme une dissolution de sel marin ; de même ici, l'attraction mutuelle des deux corps solides les ferait passer de l'état solide à l'état liquide sans qu'il y ait combinaison moléculaire dans le sens propre de ce mot.

D'après nous, il faut conclure simplement des faits observés qu'*au-dessous de 100° le soufre, en réagissant sur le phosphore ordinaire, forme une combinaison chimique, mais une combinaison faible.* Nous basons cette opinion sur les faits suivants :

1° Les deux corps solides se liquéfient mutuellement à froid, ce qui n'a jamais

lieu que lorsqu'il y a combinaison : si la glace et le chlorure de sodium se liquéfient par leur contact, c'est par suite de la formation d'un hydrate véritable, $NaCl,4HO$, stable seulement à de très basses températures[1].

2° Quoiqu'il n'y ait pas élévation de température dans la réaction du soufre et du phosphore solides, il y a cependant dégagement de chaleur puisque les deux corps fondent; seulement la quantité de chaleur provenant de la réaction chimique se trouve être à très peu près égale à la quantité de chaleur latente de fusion.

3° Dans les essais de séparation soit par refroidissement, soit à l'aide d'un dissolvant, on n'est jamais arrivé à éliminer *complètement* l'un des éléments : il reste toujours une combinaison partielle.

4° Le phosphore agissant sur le polysulfure de potassium donne le sous-sulfure Ph^2S.

5° L'eau, surtout à 100°, décompose les sulfures de phosphores liquides; au contraire, à cette température, elle n'agit séparément ni sur le soufre ni sur le phosphore ordinaire ; elle n'agit point non plus sur un mélange de soufre et de phosphore rouge (M. G. Lemoine, *Thèse pour le Doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, 21 juin 1865, page 18).

6° Il existe un sous-séléniure de phosphore liquide qui paraît être un composé bien défini et qui rappelle complètement par ses propriétés le sous-sulfure liquide de phosphore.

TRANSFORMATION DES SULFURES INFÉRIEURS LIQUIDES DE PHOSPHORE AU-DESSUS DE 100°

Suivant Berzélius, les sulfures inférieurs de phosphore, Ph^2S et PhS, chauffés dans une atmosphère d'hydrogène, distilleraient sans altération. Cependant d'après lui et d'autres chimistes, si, en faisant fondre un mélange de 1 équivalent de protosulfure PhS avec 2 ou 4 équivalents de soufre, la température s'élève à plusieurs degrés au-dessus de 100°, la masse fait explosion, et il se forme un sulfure supérieur. Le trisulfure et le pentasulfure, ajoutait Berzélius, « ne prennent donc « jamais naissance sans qu'il y ait simultanément un fort dégagement de chaleur, « un phénomène de combustion. Comme ce phénomène est beaucoup plus faible « quand on opère sur les modifications rouges, on pourrait en conclure que la « transmission d'un état allotropique à l'autre contribue à cette vive réaction, « toutes les fois que le produit de la combustion se présente dans une modification « isomérique telle qu'on aurait lieu d'y supposer la présence du phosphore rouge. « Mais la facilité avec laquelle ces combinaisons s'oxydent à l'air paraît contredire « cette hypothèse. » (*Traité de chimie de Berzélius*, 2e édition française, traduite sur la 5e édition allemande, tome I, page 835.)

1. Voir sur les hydrates salins et sur les mélanges refrigérants l'*Essai de mécanique chimique* de M. Berthelot, tome II, pages 159 et suivantes, pages 447 et suivantes.

Nous avons insisté déjà sur l'extrême violence de la réaction qui se produit en chauffant au delà de 100° soit des mélanges de soufre et de phosphore, soit des sulfures inférieurs liquides. Examinons de plus près cette question.

Lorsqu'on chauffe au delà de 100° le protosulfure de phosphore PhS dans un courant d'acide carbonique sec, en notant les indications d'un thermomètre plongé dans le liquide, on voit la température monter de plus en plus lentement: lorsque la température atteint à très peu près 120°, il se produit une explosion des plus dangereuses (M. G. Lemoine). Ce phénomène si brusque est tout autre chose qu'une distillation; seulement une certaine quantité de sulfure liquide inaltéré se trouve projeté par la violence de la réaction.

Avec le sous-sulfure Ph^2S, on a également une très vive réaction: elle se manifeste par un dégagement de lumière [1] et par une violente projection, mais il n'y a généralement pas explosion. L'expérience doit être faite avec précaution ; il convient de n'y opérer que sur deux grammes de soufre au plus : on se sert d'un ballon rempli d'acide carbonique et muni d'un tube abducteur se rendant dans du mercure.

Ces résultats singuliers s'expliquent parfaitement si l'on admet qu'au-dessus de 100°, le sous-sulfure Ph^2S se change en sesquisulfure Ph^2S^3 :

$$3Ph^2S = Ph^2S^3 + 4Ph.$$

Cette explication a pu être démontrée en isolant le sesquisulfure de phosphore d'avec le phosphore en excès produit par la réaction. Seulement cette séparation devait être effectuée sans repasser par une température inférieure à 100° : nous verrons en effet plus loin que le phosphore ordinaire agit à froid sur le sesquisulfure en donnant un liquide analogue à Ph^2S, de sorte que si, dans l'expérience précédente, on laisse refroidir lentement l'appareil, on obtient un produit liquide qui paraît identique au liquide primitif.

Le moyen le plus simple d'effectuer la séparation dont il s'agit consiste à chauffer le produit de la réaction dans un courant d'hydrogène sec, assez fortement pour volatiliser le phosphore ordinaire en excès. Le sesquisulfure reste alors, au moins en partie, mêlé à une certaine quantité de phosphore rouge produit par l'élévation de température. La partie soluble dans le sulfure de carbone présente la composition du sesquisulfure.

On arrive au même résultat en chauffant le mélange environ 15 heures vers 260° : le phosphore en excès passe à l'état de phosphore rouge : la partie soluble dans le sulfure de carbone est identique au sesquisulfure.

En résumé, ces expériences établissent nettement la production du sesquisulfure au moyen du phosphore ordinaire : seulement, cette production s'effectue par voie indirecte et en deux temps : il faut, pour y arriver, passer par l'intermédiaire du sulfure liquide Ph^2S qui éprouve au-dessus de 100° une véritable décomposition au lieu de distiller en entier inaltéré comme l'avait annoncé Berzélius (M. G. Lemoine).

1. Berzélius avait déjà remarqué que la distillation des sulfures liquides est accompagnée d'un dégagement de lumière. C'est sans doute la projection que produit souvent la réaction qui lui a fait prendre ce phénomène pour une simple distillation.

SESQUISULFURE DE PHOSPHORE

Ph^2S^3, soit P^4S^3 en notation atomique.

Le sesquisulfure de phosphore Ph^2S^3 a été découvert par M. G. Lemoine en 1864.

Propriétés physiques. — Le sesquisulfure de phosphore à la température ordinaire est d'un jaune pâle et d'un aspect assez analogue à celui du soufre, mais il prend une teinte rougeâtre lorsqu'il est fendu. Récemment préparé, il a une cassure presque translucide. Au bout d'un certain temps, même en vase clos, elle devient opaque comme s'il s'était produit une transformation moléculaire analogue à celle que subit le sucre d'orge.

Le sesquisulfure de phosphore, comme tous les autres composés sulfurés du phosphore, a une odeur particulière extrêmement persistante.

Son point de fusion, d'après un travail récent de M. Ramme, est 166°.

Le sesquisulfure de phosphore bout et distille régulièrement à une température qui est un peu plus basse que pour le soufre et qui paraît être comprise entre 410° et 420°.

La densité du sesquisulfure de phosphore pris à l'état solide est d'environ 2,1 : elle est par conséquent à peu près égale à celle des masses compactes de phosphore rouge obtenues par M. Schroetter (de 2,089 à 2,106). Aussi, il est difficile de séparer ces deux corps par fusion.

La densité de vapeur, déterminée avec les appareils de M. H. Sainte-Claire Deville, a été trouvée (M. G. Lemoine) :

à 440° (soufre bouillant)	8,15
à 860° (cadmium bouillant)	8,12

Cette densité de vapeur est donc la même à toute température. Elle correspond à *deux volumes* de vapeur, car la densité théorique pour ce mode de condensation est 7,61 [1]. Si donc on voulait faire correspondre la formule de sesquisulfure à 4 volumes de vapeur, il faudrait prendre Ph^4S^6.

Le meilleur dissolvant du sesquisulfure de phosphore est le sulfure de carbone. Le pouvoir dissolvant de ce liquide est beaucoup plus grand pour le sesquisulfure que pour le soufre, car lorsqu'on prépare des cristaux par refroidissement, la liqueur mère contient encore à 15° environ 60 parties de sesquisulfure pour 100 de sulfure de carbone : la solubilité augmente rapidement avec la température et devient très grande à l'ébullition.

Le chlorosulfure de phosphore et le protochlorure de phosphore dissolvent une assez forte proportion de sesquisulfure à la température de l'ébullition. Avec le protochlorure de phosphore, la dissolution traitée par l'eau à froid laisse reparaître

1. Ces expériences ont été confirmées récemment par celles de M. Ramme (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XII, p. 940 et 1350; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1880, 1er semestre, p. 110).

intacte la petite quantité de sesquisulfure qu'elle contenait. Avec l'alcool et l'éther, la dissolution est accompagnée d'une décomposition.

Des cristaux parfaitement mesurables de sesquisulfure de phosphore peuvent être obtenus au moyen des dissolutions dans le sulfure de carbone. Ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal droit : leurs éléments, déterminés par M. Cornu, sont les suivants :

Angles observés :	M sur M obtus	= 98°30′	Angles calculés	»
—	M sur O^1 obtus	= 116°	—	»
—	M sur O^1 aigu	= 64°30′	—	64°
—	O^1 sur A^1	= 70°45′	—	70°40′

Propriétés chimiques. — Le sesquisulfure de phosphore se distingue des autres composés du phosphore et du soufre par son inaltérabilité presque complète sous l'influence de l'air et de l'eau à froid.

Du sesquisulfure fondu, exposé à l'air pendant cinquante jours, n'augmente pas de la millième partie de son poids. Un échantillon de cristaux a pu être gardé quinze ans presque sans altération.

Chauffé au contact de l'air, le sesquisulfure s'y enflamme avant d'entrer en fusion, mais seulement vers 100° : les fumées blanches qu'il répand alors montrent bien qu'il contient du phosphore.

Les dissolutions dans le sulfure de carbone sont plus altérables que le corps solide, ce qui se conçoit à cause de l'état d'extrême division où il se trouve : en faisant passer à froid un courant d'air sec, il se précipite un corps jaune analogue d'aspect à l'oxyde de phosphore, mais contenant du soufre, du phosphore et de l'oxygène. Quand l'humidité intervient, l'oxydation de la dissolution est encore plus rapide.

L'inaltérabilité du sesquisulfure de phosphore sous l'influence de l'eau est remarquable. A froid, elle est presque complète, de telle sorte que dans la plupart des expériences l'action de l'eau peut être négligée. Au bout de quatre mois, du sesquisulfure fondu mis en contact avec de l'eau froide n'a perdu que 1 pour 100 de son poids. A 100° l'action de l'eau est plus sensible, et après quelques minutes d'ébullition le papier de tournesol prend une réaction nettement acide; néanmoins, la décomposition n'a lieu encore qu'avec une extrême lenteur, car à 100° en 70 heures environ, la perte de poids ne dépasse pas 9 pour 100 : la surface seule est attaquée et blanchie, tandis que l'intérieur des morceaux conserve le même aspect. A la température de 200°, en tube scellé, l'attaque est encore très faible. Il faut remarquer du reste que le sesquisulfure de phosphore ne se mouille pas par l'eau, ce qui entrave encore l'action chimique.

Le chlore et le brome secs attaquent très vivement le sesquisulfure de phosphore : avec le chlore, il y a dégagement de lumière. En présence de l'eau, ces deux métalloïdes attaquent également le sesquisulfure, et le soufre passe à l'état d'acide sulfurique. Au contraire, avec l'iode en présence de l'eau, il ne se produit point d'acide sulfurique et le soufre reste inattaqué, probablement par suite de sa faible affinité pour l'iode.

L'acide azotique à 4 équivalents d'eau dissout très promptement le sesquisulfure de phosphore à froid, mais il laisse toujours un peu de soufre non attaqué; avec un mélange à équivalents égaux d'acide chlorhydrique et d'acide azotique fumant, la dissolution est complète. Avec l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique à froid, il n'y a pas d'action.

Le phosphore ordinaire solide mis en contact à froid avec le sesquisulfure le liquéfie très promptement en donnant un corps analogue d'aspect aux sulfures inférieurs PhS et Ph^2S. L'expérience peut se faire dans un tube que l'on a rempli d'acide carbonique et que l'on ferme ensuite à la lampe : la liquéfaction se produit également lorsqu'on met les deux corps en contact dans l'eau ; on arrive au même résultat en évaporant un mélange des deux dissolutions dans le sulfure de carbone.

Contrairement au phosphore ordinaire, le phosphore rouge n'exerce aucune action sur le sesquisulfure : celui-ci dissout seulement le phosphore rouge quand on le chauffe au delà de 200°.

Lorsqu'on chauffe vers 200° du soufre et du sesquisulfure de phosphore dans des proportions correspondant à peu près à la formule ($Ph^2S^3 + 3S$) le résultat de la réaction est insoluble dans le sulfure de carbone; il se forme du trisulfure PhS^3.

La potasse et la soude caustique dissolvent rapidement le sesquisulfure de phosphore : il y a échauffement. Malgré les précautions prises pour calmer la réaction, soit en refroidissant le mélange, soit en étendant d'eau l'alcali employé (dissolutions au dixième), on a vu jusqu'ici se dégager de l'hydrogène mêlé d'hydrogène phosphoré. Il faut donc en conclure que l'acide oxygéné Ph^2O^3 qui correspondrait au sesquisulfure Ph^2S^3 et qui devrait se produire dans cette réaction est un corps très instable. Du reste, quel que soit le composé oxygéné produit, il est intimement uni au soufre, car la liqueur ne présente en aucune façon les caractères des sulfures. Il se forme dans cette réaction des composés mixtes et particulièrement les sulfoxyphosphites alcalins précédemment décrits.

Le sesquisulfure de phosphore paraît se combiner à divers sulfures métalliques.

Preuves de l'existence du sesquisulfure de phosphore comme composé défini. — L'existence du sesquisulfure comme composé défini résulte avant tout de sa production à l'état cristallisé et de la mesure de sa densité de vapeur.

Elle a été démontrée, en outre, par la méthode des lavages successifs appliquée par M. Chevreul en chimie organique. Le sesquisulfure de phosphore étant pris en excès a été traité successivement par de petites quantités de sulfure de carbone, par exemple 21gr de matière par des quantités de dissolvant égales chaque fois à 10gr : les différentes dissolutions obtenues étant évaporées à part ont donné des résidus solides auxquels l'analyse a assigné une seule et même composition.

Préparation. — Le moyen le plus simple de préparer le sesquisulfure de phosphore consiste à faire réagir le phosphore rouge en excès sur le soufre. La réaction s'effectue à une température très peu supérieure à ce qui a lieu en par-

tant du phosphore ordinaire, soit de 150 à 160 degrés, mais elle est beaucoup moins violente.

Il convient de se servir de simples cornues en grès parfaitement sèches : on y introduit un mélange intime de phosphore rouge bien sec et de soufre en canons pulvérisé, pris à peu près à *équivalents égaux*, et l'on chauffe au bain de sable jusqu'à ce qu'une vive projection ait lieu. Il est nécessaire, pour que cette projection soit sans inconvénient, que les cornues employées aient une dimension suffisante : avec une cornue de 500^{cc}, on peut employer sans crainte 250 grammes du mélange de soufre et de phosphore rouge. En prenant ces proportions, la projection est à peine sensible lorsque les deux corps sont bien secs : elle est abondante et peut même être dangereuse s'ils sont humides, ce qui se comprend sans peine, puisqu'alors il se produit de la vapeur d'eau et de l'hydrogène sulfuré qui se dégagent brusquement.

On peut faire arriver pendant tout le temps de l'opération un courant d'acide carbonique sec dans la cornue à laquelle on adapte une allonge pour recueillir la petite quantité de matière projetée au moment de la réaction. On peut encore munir les cornues d'un très large tube abducteur se rendant dans du mercure de manière à éviter la rentrée de l'air après que la combinaison a eu lieu.

En cassant la cornue après le refroidissement, on y trouve la masse fondue sous l'aspect d'un culot : le sesquisulfure est souvent en partie disséminé dans la masse sous forme de parcelles jaunes à texture cristalline.

La substance est pulvérisée, puis traitée par un grand excès de sulfure de carbone : on chauffe au bain-marie jusqu'à l'ébullition ; on filtre pour séparer le phosphore rouge en excès ; on évapore à 100°, on fond vers 200° dans un courant d'acide carbonique sec pour enlever toute trace du dissolvant.

Lorsqu'on veut obtenir des cristaux de sesquisulfure, on commence par évaporer sa dissolution dans le sulfure de carbone jusqu'à ce qu'on juge qu'il ne reste plus qu'une quantité de ce liquide au plus égale au poids de la substance qu'il tient en dissolution. On bouche alors le ballon où se faisait l'ébullition et on le place dans un grand vase plein d'eau tiède : grâce à cet artifice, le refroidissement est beaucoup plus lent, et, au bout de quelques heures, il se forme au fond du vase de beaux cristaux.

Pour être sûr d'obtenir facilement ces cristaux, il est utile, mais non indispensable, de chauffer préalablement, pendant deux ou trois heures vers 260° le produit brut de la combinaison du soufre et du phosphore rouge : on évite ainsi la présence d'une petite quantité de phosphore ordinaire [1] qui pourrait gêner la cristallisation. Il faut aussi éviter autant que possible l'accès de l'air, parce que la dissolution de sulfure de phosphore dans le sulfure de carbone cristallise plus difficilement quand elle est soumise à l'oxydation et parce qu'alors les cristaux formés sont moins purs.

1. Cette quantité très minime de phosphore ordinaire vient probablement de ce que la grande quantité de chaleur dégagée au moment de la réaction produit la transformation allotropique d'une très petite quantité de phosphore rouge employé en excès.

TRISULFURE DE PHOSPHORE

(*Sulfide phosphoreux de Berzélius*)

PhS^3, soit P^2S^3 en notation atomique.

Ce corps a été découvert par Serullas en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur le protochlorure de phosphore, mais ce chimiste ne l'avait pas analysé (*Annales de chimie et de physique*, année 1829, 2e série, tome XLII).

Propriétés. — Le trisulfure de phosphore est d'un jaune très pâle quand il est pur. Il ne fond que difficilement et dans les environs de 300°. D'après Berzélius, il se sublime à une température inférieure au point d'ébullition du soufre.

Il est, contrairement au sesquisulfure, insoluble dans la plupart des dissolvants et notamment dans le sulfure de carbone, le protochlorure de phosphore et le chlorosulfure de phosphore (M. G. Lemoine). C'est par erreur que M. Kékulé l'a décrit comme soluble dans le sulfure de carbone.

L'alcool et l'éther le décomposent.

Chauffé à l'air, il brûle avec une flamme jaune blanchâtre et en répandant une épaisse fumée. A l'air humide, il se décompose rapidement : aussi il est indispensable de le conserver en vases scellés.

L'eau réagit nettement sur lui en dégageant de l'hydrogène sulfuré : cependant il faut au moins plusieurs semaines pour que la décomposition soit complète.

D'après Berzélius, le trisulfure de phosphore « est rapidement dissous par les alcalis caustiques et par l'ammoniaque. La solution est d'un jaune pâle ; les acides y font naître un précipité presque blanc, léger et flaconneux, qui se dépose lentement et paraît d'un jaune pâle quand il s'est ramassé. Ce précipité peut être lavé et séché. Dans cet état, le sulfure est moins rapidement décomposé à l'air que lorsqu'il a été fondu ou sublimé. »

Ces indications de Berzélius sont incomplètes. Le précipité obtenu en neutralisant par un acide les dissolutions faites avec les alcalis est simplement du soufre.

Sulfosels formés par le trisulfure de phosphore. — D'après Berzélius, le trisulfure de phosphore se combine avec les sulfures métalliques pour donner des sulfures doubles correspondant aux phosphites :

$$2MS, PhS^3.$$

Depuis les recherches de Berzélius, M. E. Baudrimont a obtenu un sulfure double dont la formule ($3HgS, PhS^3$) est différente de celles qu'avait indiquées Berzélius (M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1862, tome LV ; *Thèses pour le doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864, et *Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, tome II). Ce sulfosel se prépare en faisant passer des vapeurs de protochlorure de phosphore sur du

sulfure de mercure HgS porté au rouge à peine naissant. Le produit obtenu s'altère à la lumière et devient noir. Il est attaqué par l'eau régale. La potasse caustique à l'ébullition met en liberté le sulfure de mercure et dissout le trisulfure de phosphore.

Préparation. — I. — On fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le protochlorure de phosphore, à l'aide d'une douce chaleur : on a ainsi un composé jaune pâle, adhérent au verre, non cristallisé (Serullas) :

$$PhCl^3 + 3HS = 3HCl + PhS^3.$$

II. — Le procédé le plus simple consiste à faire réagir le phosphore rouge sur le soufre[1]. On opère comme pour la préparation du sesquisulfure de phosphore : seulement la réaction est un peu plus vive. On peut prendre, par exemple, pour une cornue en grès de 500^{cc} environ :

62^{gr} phosphore rouge
96^{gr} soufre en canons pulvérisé.

Après la réaction, on a une masse blanc-grisâtre qui contient souvent des géodes ayant à leur intérieur de petits cristaux. On l'épuise par le sulfure de carbone. On peut la purifier par distillation et le produit prend alors la teinte jaunâtre du trisulfure pur[2]. (M. G. Lemoine, *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, juin 1865.)

III. — L'action directe du phosphore sur le soufre, dans les proportions correspondant au trisulfure, serait beaucoup trop violente pour être utilisée : il y aurait au-dessus de 100° une explosion terrible et la plus grande partie de la matière serait projetée.

IV. — Pour éviter cet inconvénient, Berzélius préparait le trisulfure de phosphore d'une manière indirecte, en chauffant le soufre soit avec le protosulfure de phosphore isomérique qu'il avait décrit, soit avec un sulfosel formé par le protosulfure de phosphore liquide et un sulfure métallique tel que ceux de manganèse ou d'argent. De cette manière, une portion de l'énorme quantité de chaleur qui aurait accompagné la combinaison directe du phosphore et du soufre se trouvait avoir été dégagée à l'avance dans une combinaison préalable servant d'intermédiaire : la réaction devenait donc moins vive. Voici comment Berzélius décrit cette préparation:

1. M. Kékulé avait le premier indiqué la production des sulfures de phosphore au moyen du phosphore rouge et du soufre (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XC, page 309 et *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLII). Mais il s'était trompé sur la nature des produits obtenus, car d'après lui le trisulfure et le pentasulfure pourraient cristalliser dans le sulfure de carbone : or le sesquisulfure seul y est nettement soluble.

2. M. Michaelis a indiqué depuis le même procédé pour préparer le trisulfure de phosphore (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1872, tome CLXIV, page 9, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVIII, page 442.)

Il ajoute qu'il a tenté sans succès de préparer le trisulfure en mélangeant les dissolutions de soufre et de phosphore dans le sulfure de carbone. Il n'y a pas d'action ; si l'on distille le sulfure de carbone et si l'on chauffe le résidu, la combinaison a lieu avec une violente explosion. Ces observations confirment ce qui a été dit plus haut.

« On mêle le protosulfure solide avec la quantité de soufre nécessaire pour produire du trisulfure, et on chauffe le mélange dans une petite cornue. Au moment où la combinaison s'opère, il se dégage tant de chaleur qu'une petite portion de la masse est volatilisée avec violence. Ensuite la masse se fond uniformément et finit par se sublimer sous la forme d'une substance jaune-citron pâle, non cristallisée et transparente...

«... On peut aussi se procurer ce trisulfure en mêlant intimement 1 équivalent du sulfosel de manganèse (PhS,MnS) avec 2 équivalents de soufre, et chauffant le mélange dans une petite cornue, dans une atmosphère exempte d'oxygène, jusqu'à ce qu'il ne reste que du sulfure de manganèse. Le trisulfure se trouve alors sublimé. Si l'on prend un sulfosel dont la sulfobase n'abandonne pas si facilement le protosulfure de phosphore, par exemple le sulfosel d'argent, la moitié du trisulfure se sublime, tandis que l'autre moitié donne du sulfosel d'argent neutre. Cette réaction est fondée sur ce que 1 équivalent de sulfobase est saturé par 1 équivalent de protosulfure de phosphore, tandis que 1 équivalent de trisulfure de phosphore exige pour sa saturation 2 équivalents de sulfobase, d'où résulte que 2 équivalents du sulfosel correspondant au protosulfure produisent 1 équivalent de sulfosel correspondant au trisulfure et 1 équivalent de trisulfure de phosphore. »

TÉTRASULFURE DE PHOSPHORE

(*Disulfure avec la notation atomique*)

PhS^4, soit PS^2 en notation atomique.

Ce sulfure a été découvert par M. Seiler en 1876[1] (dissertation de l'Université de Göttingen); son étude a été complétée en 1879 par M. Ramme (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1879, tome XII, pages 940 et 1350; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1880, 1er semestre, page 110).

Propriétés. — Corps solide d'un jaune clair, fondant à 296° (M. Ramme); sa densité de vapeur, prise par M. Ramme d'après le procédé de MM. V. et C. Meyer, est telle que, pour que la formule corresponde à 4 volumes, il faudrait prendre Ph^5S^{12} (soit Ph^5S^6 avec la notation atomique).

L'action de l'eau est insignifiante dans les conditions ordinaires. Mais en chauffant 5 ou 6 heures en tube scellé à 150°, il s'est développé une énorme pression, et après refroidissement on a constaté la production d'hydrogène sulfuré, d'acides phosphoreux et phosphorique et d'un résidu orangé jaune, complètement insoluble dans le sulfure de carbone et ne fondant pas à 310°.

1. Je n'ai pu retrouver le travail de M. Seiler dans les dissertations de l'université de Gotingen : il est probable qu'il y a erreur dans l'indication donnée à ce sujet par M. Ramme dans son mémoire.

Chauffé avec du phosphore ordinaire en tube scellé à 320°, il donne le sesquisulfure de phosphore (M. Ramme).

Préparation. — Le tétrasulfure s'obtient en chauffant 8 ou 10 heures à 210° des tubes scellés contenant du sulfure de carbone avec du soufre et du phosphore dans des proportions inférieures à celles qui correspondent au pentasulfure. On obtient ainsi des cristaux en aiguilles d'un jaune clair, transparents, ayant jusqu'à 2 ou 3 centimètres de longueur : on les purifie par trois cristallisations successives dans le sulfure de carbone. Le corps a donné alors à l'analyse les résultats suivants :

	Expérience.	Calcul.
Soufre. . . .	67,4 0/0	67,3 0/0.
Phosphore. .	32,6	32,6

Le même corps se forme, d'après M. Ramme, en chauffant dans le sulfure de carbone à 210° les mélanges suivants :

1	équivalent de phosphore et	4	équivalents de soufre
1	— —	2	
2	— —	1	
3	— —	1	
4	— —	1	
6	— —	1	

On voit qu'en présence du sulfure de carbone et malgré la température élevée de 210°, on n'obtient ni le trisulfure, ni le sesquisulfure, ni les sulfures inférieurs de phosphore.

PENTASULFURE DE PHOSPHORE

(*Sulfide phosphorique de Berzélius*)

PhS^5, soit P^2S^5 en notation atomique.

Propriétés physiques. — Le pentasulfure de phosphore, quand il est pur, est une masse jaune clair, qui cristallise assez facilement. « D'après Berzélius, lorsqu'on le sublime très lentement et de manière à ce qu'il puisse donner des cristaux isolés, on trouve que ceux-ci sont transparents et si peu colorés en jaune qu'ils paraissent incolores lorsqu'ils sont minces. »

Le pentasulfure de phosphore est insoluble dans le chlorure et le chlorosulfure de phosphore : le sulfure de carbone paraît le dissoudre à l'ébullition en petite quantité (M. G. Lemoine).

Il se dissout aussi dans le protosulfure de phosphore, surtout à une douce chaleur, et cristallise par refroidissement (Berzélius).

La température de fusion est 275° (MM. V. et C. Meyer).

La température d'ébullition est 530° à la pression ordinaire (M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, tome CXXVI, page 196). Tout récemment, M. Goldschmidt a trouvé, pour des pressions variant entre 728 mill. et 734 mill., une température d'ébullition de 518° (M. Goldschmidt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 27 février 1882, page 305). On peut s'en servir pour maintenir une température constante de 530° comme M. H. Sainte-Claire Deville le faisait avec le soufre pour la température de 440°.

La densité de vapeur prise par MM. V. et C. Meyer à la température du rouge, d'après leur nouveau procédé, coïncide avec la densité théorique 7.67 qui, avec la formule PhS^5, correspond à *deux* volumes de vapeur (MM. V. et C. Meyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1879, tome XII, page 610). Ainsi le pentasulfure de phosphore n'éprouve pas de dissociation.

Propriétés chimiques. — Chauffé à l'air, le pentasulfure de phosphore s'enflamme et brûle avec une flamme phosphorée pâle et en répandant beaucoup de fumée.

A l'air froid et humide il s'altère très rapidement, d'autant plus que l'humidité est attirée par l'acide phosphorique qui se forme; d'après Berzélius, il reste alors une masse de soufre blanc. Il faut donc toujours le conserver en vase scellé.

La décomposition sous l'influence de l'eau froide donne de l'acide phosphorique et de l'hydrogène sulfuré.

D'après Berzélius, le pentasulfure de phosphore « se dissout dans les alcalis caustiques et dans l'ammoniaque à peu près comme un sel déliquescent se dissout dans l'eau. La solution est d'un jaune pâle; les acides y produisent un dépôt de soufre et un dégagement abondant de gaz hydrogène sulfuré. Selon toute apparence, aucun sulfosel alcalin ne peut exister en contact avec l'eau. Les carbonates de potasse et de soude ne le dissolvent que lentement à froid et en produisant un dépôt abondant de flocons du soufre. Lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à environ 60°, la solution s'opère violemment et avec dégagement de gaz acide carbonique inodore; dans ce cas, il ne se dépose point de soufre. Portée à l'ébullition, la liqueur dégage à la fois du gaz acide carbonique et du gaz hydrogène sulfuré. »

Le perchlorure de phosphore transforme le pentasulfure en chlorosulfure (M. Weber, *Berichte über die Fortschritte der Chemie*, année 1859, page 86) :

$$2PhS^5 + 3PhCl^5 = 5PhCl^3S^2.$$

Le pentasulfure de phosphore est un agent de sulfuration énergique qui permet d'obtenir avec différents corps organiques des dérivés sulfurés (M. Kékulé et M. Carius). Ainsi, quand on le chauffe avec l'alcool ordinaire $C^4H^6O^2$, on obtient l'alcool sulfuré ou mercaptan $C^4H^6S^2 = (C^4H^5S,HS)$.

Le pentasulfure de phosphore se combine avec les sulfures métalliques pour donner des sulfosels.

Préparation. — I. — « Le pentasulfure de phosphore prend naissance, d'après Berzélius, « quand le phosphore et le soufre se combinent » (au-dessus de 100°),

« avec explosion et dégagement de lumière; il se dépose alors, sous la forme d'un « léger enduit jaune pâle et transparent, sur les corps par lesquels il est refroidi. « Mais ce mode de préparation n'est pas applicable, » à cause de la violence de la réaction.

II. — Berzélius se servait, pour préparer le pentasulfure de phosphore, d'une méthode indirecte semblable à celle qu'il employait pour le trisulfure. Il chauffait 4 équivalents de soufre, dans un gaz inerte, soit avec 1 équivalent du protosulfure solide qu'il avait décrit, soit avec 1 équivalent du sulfosel formé par le protosulfure liquide et un sulfure métallique tel que ceux de manganèse et d'argent.

III. — L'hydrogène sulfuré, réagissant sur le chlorosulfure de phosphore à l'ébullition, le change lentement en pentasulfure que l'on peut même ainsi obtenir cristallisé (M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LV); seulement la réaction est d'une excessive lenteur.

IV. — Le procédé le plus pratique pour obtenir le pentasulfure de phosphore consiste à faire réagir le phosphore rouge sur le soufre (M. G. Lemoine). On opère comme pour le sesquisulfure et le trisulfure : la réaction est moins vive qu'avec le trisulfure. On obtient une masse d'un vert sombre. On l'épuise par le sulfure de carbone sec. On le purifie directement par la distillation. MM. V. et C. Meyer donnent à cet égard les détails suivants :

« On pulvérise le produit de la réaction, on l'introduit dans une cornue remplie d'acide carbonique, et on en distille le premier tiers ou la première moitié : on élimine ainsi un peu de soufre et un peu de phosphore plus volatils. Le résidu resté dans la cornue est pulvérisé, introduit dans une nouvelle cornue remplie d'acide carbonique, et distillé. Le produit de cette distillation est du pentasulfure pur : il forme une masse d'un jaune clair, cristalline et friable : il se condense souvent sur les parois en verre de la cornue en très beaux cristaux. » (MM. V. et C. Meyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1879, tome XII, page 610.)

PERSULFURE DE PHOSPHORE

PhS^{12} ou PhS^{6} (?).

Dupré d'abord, Berzélius ensuite, ont décrit un persulfure de phosphore solide qu'ils obtenaient cristallisé en dissolvant du soufre à l'aide d'une douce chaleur et au-dessous de 100° dans du protosulfure de phosphore liquide. Le corps ainsi obtenu est, d'après Berzélius, sous forme de « cristaux très réguliers et semblables aux cristaux de soufre...; ils sont jaunes et brillants, et ont souvent de nombreuses

facettes comme les cristaux de soufre naturel : quelques-uns sont clivables dans le sens des lames.... Ils fondent à peu près à la température où le soufre entre en fusion, et distillent ensuite.... Le produit de la distillation ne cristallise pas et conserve sa mollesse longtemps après le refroidissement. »

Dupré attribuait à ces cristaux la formule PhS^6 : Berzélius dit que c'est une erreur et que ses propres analyses, plusieurs fois répétées, conduisent à la formule PhS^{12}. (Dupré, *Annales de chimie et de physique*, année 1840, 2e série, tome LXXIII, page 440, Berzélius, *Traité de chimie*, 2e édition française, traduite sur la 5e édition allemande, tome I, pages 835 et 836.)

Les expériences de Dupré et de Berzélius avaient été faites avant que M. Schroetter nous eût appris à employer le sulfure de carbone comme dissolvant du phosphore ordinaire. Dans ces derniers temps, M. Ramme, reprenant cette question, est arrivé à conclure que le prétendu persulfure décrit avant lui est simplement du soufre. On vient de voir déjà que Berzélius avait été frappé de la similitude des formes cristallines et du point de fusion. D'après M. Ramme, dans les cristaux desséchés, il y a seulement un peu de phosphore tant qu'on ne les a pas fait cristalliser dans le sulfure de carbone (M. Ramme, *Berichte der deutschen chemischen Gesellchaft*, année 1879, tome XII, page 940). Faraday était déjà arrivé antérieurement à la même conclusion (*Annales de chimie et de physique*, tome VII, page 71).

Nous croyons nous-même que *l'on ne doit pas admettre l'existence de ce pentasulfure de phosphore*.

Quoi qu'il en soit, voici quelques détails sur la manière dont Berzélius croyait avoir obtenu ce corps [1] :

« Le persulfure s'obtient le plus régulièrement cristallisé, lorsque, après avoir dissous au bain-marie 1 équivalent de soufre dans 1 équivalent de protosulfure liquide PhS, on laisse refroidir le vase bien fermé au milieu du bain d'eau.... Les cristaux sont imbibés de protosulfure de phosphore qui y adhère opiniâtrément, et auquel la cassure récente des cristaux doit la propriété de répandre de faibles fumées à l'air. Pour en débarrasser les cristaux, il faut les dessécher, les réduire en morceaux et les placer sur des doubles de papier Joseph, sous une cloche de verre, à côté d'une petite capsule contenant de l'eau. Sous le bord de la cloche, on pose un petit morceau de bois pour permettre à l'air de se renouveler. Il se passe beaucoup de temps avant que tout le protosulfure de phosphore soit transformé de cette manière en acide phosphorique, en acide sulfurique et en persulfure. Mais tôt au tard, l'odeur de protosulfure de phosphore disparaît. On enlève alors les cristaux, on les lave et on les dessèche à l'aide de l'acide sulfurique. Dans cet état, on peut les laisser longtemps à l'air, sans que les facettes cristallines perdent leur éclat; cependant, après avoir été longtemps exposés à l'air, ils rougissent le papier de tournesol humide, sur lequel on les place. Dans un flacon bouché rempli d'air sec, ils se conservent sans subir d'altération.... Si le persulfure n'est pas parfaitement exempt de protosulfure, il se fait, quand on le chauffe, une explosion due à la formation de trisulfure. »

1. M. Dupré opérait avec le phosphore et le soufre fondus ensemble sous l'huile de naphte au-dessous de 100°.

ÉTAT ALLOTROPIQUE PROBABLE DU PHOSPHORE CONTENU DANS LES DIFFÉRENTS SULFURES DE PHOSPHORE.

Berzélius a, le premier, comme nous l'avons vu, posé la question de savoir sous quel état allotropique le phosphore peut exister dans ses différentes combinaisons avec le soufre. D'après lui, les deux sulfures inférieurs Ph^2S et PhS auraient deux états isomériques distincts, contenant l'un du phosphore ordinaire, l'autre du phosphore rouge[1].

Aujourd'hui, en présence des recherches nouvelles faites sur les combinaisons du phosphore et du soufre, la question a changé d'aspect. Il est plus que probable que les états isomériques solides des sulfures inférieurs de phosphore, décrits par Berzélius, n'existent réellement pas. D'un autre côté, l'expérience nous a appris à tenir le plus grand compte, dans tous les problèmes de ce genre, des quantités de chaleur dégagées dans les transformations chimiques[2].

En présence de ces idées et de ces faits nouveaux, voici, ce nous semble, quelle est la manière la plus logique d'envisager l'état du phosphore dans les combinaisons qu'il forme avec le soufre.

C'est le phosphore ordinaire qui doit exister, sans avoir perdu son individualité d'état allotropique spécial, dans les sulfures inférieurs liquides Ph^2S et PhS. En effet, ces composés n'ont jamais été obtenus qu'au moyen du phosphore ordinaire, et celui-ci, en s'unissant au soufre au-dessous de 100°, donne lieu à des phénomènes thermiques si peu marqués qu'il ne peut pas avoir changé sensiblement d'état allotropique. D'ailleurs les sulfures inférieurs liquides ont avec le phosphore ordinaire la plus grande analogie au point de vue physique et ils sont facilement altérables par l'action de l'air ou de l'eau. Enfin, lorsqu'on les chauffe, ils se transforment en d'autres sulfures avec un dégagement de chaleur d'une violence extrême qui rappelle tout à fait celui auquel correspond le changement allotropique du phosphore lorsqu'il se produit brusquement[3].

C'est le phosphore insoluble, au contraire, qui, suivant nous, existe dans les sulfures autres que les sulfures inférieurs liquides, c'est-à-dire dans le sesquisulfure Ph^2S^3, le trisulfure PhS^3 et le pentasulfure PhS^5. En effet, ces sulfures supérieurs s'obtiennent directement en partant du phosphore rouge : en partant du phosphore ordinaire on ne peut y arriver que par l'intermédiaire des sulfures inférieurs liquides, et au moyen d'une transformation accompagnée d'un énorme dégagement de chaleur. D'ailleurs les sulfures supérieurs sont relativement assez peu altérables :

1. Voir sur ce sujet la leçon de M. Berthelot sur l'*isomérie*, professée à la Société chimique le 27 avril 1863, notamment à la page 173.

2. Voir les leçons de M. Henri Sainte-Claire Deville sur la dissociation et l'affinité, professées à la Société chimique, les 18 mars et 1er avril 1864, et les 28 février et 6 mars 1867, notamment dans dans ces dernières à la page 22.

3. L'hydrogène phosphoré liquide PhH^2 paraît devoir être dans les mêmes conditions que les sulfures inférieurs liquides de phosphore. Il contraste sous ce rapport avec l'hydrogène phosphoré solide Ph^2H.

le sesquisulfure en particulier, lorsqu'il est solide, ne subit presque aucun changement par l'action de l'air et de l'eau.

Ce que nous disons des sulfures supérieurs peut du reste se répéter de la plupart des autres composés du phosphore. L'état normal de ce corps simple est véritablement le phosphore rouge ou phosphore insoluble. Lorsque le phosphore ordinaire entre en combinaison, il se dégage le plus souvent une énorme quantité de chaleur dont une partie peut presque toujours être considérée comme correspondant à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, à la perte de cet excès de chaleur latente que contient le phosphore ordinaire et qui lui communique un excès d'activité chimique. Nous verrons plus tard que le biiodure de phosphore paraît contenir le phosphore sous la modification allotropique insoluble.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX SULFURES DE PHOSPHORE.

Margraff, *Chym-Schrift*, t. I, p. 47.

Pelletier, *Annales de chimie et de physique*, t. IV.

Faraday, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. VII, p. 71.

Boettger, *Journal für praktische Chemie*, t. XII, p. 157.

Levol, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LXVII, p. 332.

Serullas, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. XLII, p. 33.

A. Dupré, *Annales de chimie et de physique*, année 1840, 2e série, t. LXXIII, p. 435.

Berzélius, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XLVI, p. 129 et 255, *Annales de Poggendorff*, tome LIX, pages 463 et 595, et *Traité de chimie*, 2e édition française publiée en 1845, t. I, p. 815.

M. Corenwinder, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXX, p. 242.

M. Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, p. 309, et très court extrait dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XLII.

M. Wicke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, année 1853, t. LXXXVI, p. 115, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1853, p. 326.

M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1862, t. LV; *Thèses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris*, février 1864 ; *Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, t. II.

M. Weber, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1859, p. 80; *Répertoire de chimie pure*, année 1858, t. I, p. 530.

M. G. Lemoine, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1864, t. LVIII, p. 890; *Bulletin de la Société chimique*, année 1864, t. I, p. 407; mémoire complet dans les *Thèses de doctorat de la Faculté des Sciences de Paris*, juin 1865.

M. Ramme, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1879, t. XII, p. 940 et 1330, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1er semestre 1880, p. 110.

MM. V. et C. Meyer, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1879, t. XII, p. 610; *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII, p. 113.

M. Schulze, *Journal für praktische Chemie*, 21 juillet 1880, t. XXII, p. 113; extrait dans le *Bulletin de la Société chimique*, année 1881, t. XXXV, p. 110.

M. Goldschmidt, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 27 février 1882, p. 303.

Action des sulfures de phosphore sur les corps organiques. M. Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XC, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII.

M. Carius, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, novembre 1859, et *Répertoire de Chimie pure*, année 1860, p. 50.

M. Kovalevsky, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, septembre 1861, et *Répertoire de Chimie pure*, année 1862, p. 174.

M. Hofmann et M. Bernthsen, *Bulletin de la Société chimique*, année 1878, t. XXX, p. 446 et 447.

Emploi du sulfure de phosphore pour les allumettes, M. Puscher, *Répertoire de chimie appliquée*, année 1860, p. 231, et *Polytechnisches Journal*, t. CLVI, p. 214.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC LE SÉLÉNIUM

Berzélius avait déjà fait une première étude de l'action du phosphore sur le sélénium, de manière à montrer son analogie avec celle du soufre.

D'après lui, « le phosphore peut être fondu en toutes proportions avec le sélénium, non parce que ces corps s'unissent dans des proportions non définies, mais parce que le composé ainsi produit est soluble dans un excès de matière première et qu'il fond avec celle-ci. » (*Traité de Chimie*, 2ᵉ édition française, publiée en 1845, tome II, page 205.)

En 1864, M. O. Hahn a publié un travail assez complet sur les séléniures de phosphore (*Journal für praktische Chemie*, année 1864, tome XCIII, page 430, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome IV, page 20). M. Bogen s'est occupé aussi du pentaséléniure (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXXIV, page 57).

D'après M. Hahn, le phosphore et le sélénium ne se combinent pas au-dessous de 100°, mais au-dessus de cette température, la combinaison a lieu avec incandescence. Suivant les proportions employées, on a l'un des séléniures suivants.

SOUS-SÉLÉNIURE DE PHOSPHORE.

Ph^2Se soit P^4Se en notation atomique.

Propriétés. — Le sous-séléniure de phosphore est un liquide huileux qui ne mouille pas le verre ; bien purifié, il est d'un jaune foncé. Il se prend à — 12° en une masse cristalline. Par la chaleur, il se volatilise en donnant une vapeur incolore.

Il est facilement soluble dans le sulfure de carbone. L'alcool et l'éther s'altèrent à son contact, mais sans le dissoudre.

Au contact de l'air, il s'enflamme immédiatement et donne des fumées blanches.

Il se conserve quelque temps sous l'eau bien privée d'air, mais il s'oxyde rapidement dans l'eau aérée. Il s'enflamme immédiatement au contact de l'acide azotique fumant.

La potasse et la soude ne l'altèrent pas à froid, mais à la température de l'ébullition, elles le décomposent en produisant de l'hydrogène phosphoré, un phosphate un sélénite et un séléniure.

En présence des dissolutions métalliques il se recouvre promptement d'une couche de séléniure et de phosphure métalliques.

Préparation. — On obtient le sous-séléniure en chauffant dans un gaz inerte 4 équivalents de phosphore et 1 équivalent de sélénium. On le purifie par la distillation ou simplement en le filtrant sous l'eau dans un linge : on sépare ainsi un peu de phosphore rouge [1].

MONOSÉLÉNIURE.

ou *séléniure hypophosphoreux*.

PhSe, soit P^2Se en notation atomique.

Propriétés. — Corps solide, rouge clair, qui lorsqu'il est pulvérisé rappelle par sa couleur le sulfure d'antimoine précipité. Il se sublime lorsqu'on le chauffe.

Le sulfure de carbone lui enlève des quantités variables de phosphore. L'alcool et l'éther ne le dissolvent pas.

Il ne s'altère pas à l'air sec ; à l'air humide, il prend une odeur d'hydrogène sélénié, et le phosphore s'oxyde peu à peu. Il brûle avec une flamme éclairante.

La potasse bouillante le décompose ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré, et il reste une masse rouge renfermant du phosphore et du sélénium.

En présence des dissolutions métalliques, il noircit et donne soit un mélange de phosphure et de séléniure, soit une combinaison de monoséléniure et de séléniure métallique.

Combinaisons aux séléniures métalliques. — Les combinaisons avec les métaux alcalins s'obtiennent en mélangeant rapidement les deux corps en proportions convenables et en chauffant ce mélange dans un courant d'hydrogène; la combinaison se fait avec une légère explosion, et la masse, au lieu d'être rouge comme le mélange, est blanche ou légèrement rougeâtre. Cette combinaison se décompose lorsqu'on la chauffe à une température plus élevée : le séléniure de phosphore se sublime et le séléniure de potassium rouge apparaît de nouveau. L'eau récemment bouillie la dissout, mais peu à peu il y a décomposition : du sélénium se sépare avec formation d'hydrogène sélénié et de phosphate de potasse. La même combinaison est dissoute par l'alcool, mais il y a une certaine décomposition.

Les combinaisons du sous-séléniure de phosphore avec les séléniures métalliques proprement dits peuvent être obtenus directement par voie sèche, mais il faut

1. M. Hittorf a remarqué que le sélénium a une tendance à transformer le phosphore ordinaire en phosphore rouge, comme le fait l'iode, mais moins facilement.

opérer sur de très petites quantités à la fois ; si l'on broie les deux corps trop longtemps, il y a inflammation et projection d'une partie de la matière. Ces diverses combinaisons sont colorées. L'acide azotique les dissout ; l'acide chlorhydrique ne dissout que la combinaison du manganèse.

Préparation. — On chauffe légèrement le sélénium et le phosphore à équivalents égaux dans une ampoule de verre, au milieu d'un courant d'hydrogène. Les deux corps se combinent avec incandescence ; une partie de la combinaison se sublime ; l'autre partie se prend en masse et peut aussi être sublimée par une élévation de température.

Dans l'eau bouillante, un mélange de sélénium et de phosphore ne produit pas de combinaison, mais l'eau est décomposée ; il y a un abondant dégagement d'hydrogène sélénié et d'hydrogène phosphoré.

TRISÉLÉNIURE DE PHOSPHORE

ou *séléniure phosphoreux*.

$PhSe^3$, soit P^2Se^3 en notation atomique.

Propriétés. — Le triséléniure de phosphore est un corps d'un rouge-rubis foncé, ressemblant au phosphore rouge quand il est pulvérisé. On peut le distiller dans un gaz inerte. Il donne alors des vapeurs jaunes. Il est insoluble dans le sulfure de carbone, l'alcool et l'éther.

Chauffé à l'air, il brûle en donnant une faible flamme et des fumées rouges. Il ne s'altère point à l'air sec et ne s'altère que lentement à l'air humide. L'eau bouillante en dégage un peu d'hydrogène sélénié.

La potasse caustique le dissout même à froid. Si l'on acidifie cette solution, elle dégage un peu d'hydrogène sélénié, mais elle reste claire ; si l'on y ajoute de l'acide sulfureux, il se forme un précipité rouge qui est un mélange de phosphore et de sélénium.

Combinaisons aux séléniures métalliques. — Ces corps correspondent à la formule $PhSe^3,2MS$.

La combinaison avec le séléniure de potassium s'obtient en opérant dans un courant d'hydrogène. L'eau décompose cette combinaison en dégageant des torrents d'hydrogène sélénié. Un mélange d'alcool absolu et d'éther la dissout sans altération à l'abri de l'air. Cette dissolution donne avec les sels métalliques des précipités analogues à ceux que donne la combinaison du monoséléniure de phosphore au séléniure de potassium.

Ces mêmes combinaisons aux séléniures métalliques proprement dits peuvent

s'obtenir par voie sèche. M. Hahn a décrit les combinaisons renfermant du plomb, de l'argent, du cuivre, du manganèse.

Préparation. — On chauffe dans un gaz inerte 1 équivalent de phosphore et 5 équivalents de sélénium : la combinaison se fait avec un grand dégagement de chaleur.

PENTASÉLÉNIURE DE PHOSPHORE

ou *séléniure phosphorique.*

$PhSe^5$, soit P^2Se^5 en notation atomique.

Propriétés. — Corps rouge-brun, insoluble dans le sulfure de carbone. D'après M. Rathke, il se dissout à chaud dans le chlorure de carbone C^2Cl^4 et cristallise par le refroidissement en aiguilles noires (M. Rathke, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLII, page 181).

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en donnant d'abord des produits plus riches en phosphore, et ensuite des vapeurs de sélénium (M. Hahn et M. Bogen).

Il ne s'altère pas sensiblement à l'air, même humide. Chauffé, il brûle en donnant une épaisse fumée rouge et un abondant résidu de sélénium.

Il est décomposé lentement par l'eau bouillante en donnant de l'acide phosphorique et de l'hydrogène sélénié (M. Rathke).

La potasse concentrée l'attaque même à froid, en donnant du phosphate de potasse et du séléniure de potassium.

Combinaisons aux séléniures métalliques. — Ils s'obtiennent par l'union directe des deux corps.

La combinaison avec le séléniure de potassium est très déliquescente et par suite peu stable : elle est décomposée même par un mélange d'alcool absolu et d'éther. Il en est de même de la combinaison avec le séléniure de sodium.

M. Hahn a décrit en outre les combinaisons avec le séléniure de cuivre $PhSe^5, 2CuSe$ et avec le séléniure d'argent $PhSe^5, 2AgSe$.

Ces combinaisons du penta-séléniure de phosphore sont moins bien caractérisées que celles des autres séléniures de phosphore. Il est à remarquer en général que, contrairement à ce qui a lieu pour les acides oxygénés du phosphore, les combinaisons séléniées ont un caractère acide d'autant moins caractérisé qu'elles contiennent plus de sélénium.

Préparation. — I. — On chauffe 1 équivalent de phosphore rouge et 5 équivalents de sélénium dans un courant d'acide carbonique jusqu'à la température de la fusion. (M. Bogen, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXXIV, page 57.)

II. — On mêle soigneusement 3 équivalents de sélénium obtenu par précipitation avec 2 équivalents de phosphore fondu et l'on chauffe jusqu'à ce que la combinaison ait lieu : elle se fait avec une légère *détonation*. Avec le sélénium compact, cette préparation ne réussit pas (M. Hahn).

COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC L'HYDROGÈNE

Il existe trois combinaisons bien définies du phosphore avec l'hydrogène :

1° Un phosphure solide Ph^2H ;

2° Un phosphure liquide PhH^2, spontanément inflammable à l'air et très facilement altérable ;

3° Un phosphure gazeux PhH^3, qui, s'il est bien pur, ne s'enflamme de lui-même à l'air que vers la température de 100° : il devient spontanément inflammable s'il contient des quantités même très minimes du phosphure liquide PhH^2.

M. Commaille a décrit en outre une combinaison du phosphore avec l'hydrogène qui aurait pour formule Ph^3H (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1869, t. LXVIII, p. 263). Il l'obtient par l'action prolongée du phosphore à froid sur une dissolution d'ammoniaque.

D'après M. Janssen, il existerait un phosphure d'hydrogène ayant pour formule Ph^2H^3 ; ce serait un corps cristallisé, très facilement explosible, se dédoublant facilement en Ph^2H et PhH^2 : on l'obtiendrait en chauffant du phosphore avec un lait de chaux (*Répertoire de chimie appliquée*, t. III, p. 393).

Les trois combinaisons Ph^2H, PhH^2 et PhH^3 sont liées les unes aux autres par la réaction qui se produit dans le dédoublement du phosphure liquide en phosphure gazeux et phosphure solide :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

Cette transformation domine toute l'histoire chimique des composés du phosphore avec l'hydrogène.

Ces faits si simples n'ont été définitivement établis qu'après de longues recherches.

La combinaison de phosphore et d'hydrogène la plus anciennement connue est l'hydrogène phosphoré gazeux, spontanément inflammable. Il fut découvert par Gengembre, à la fin du siècle dernier, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse.

Pelletier et H. Davy signalèrent ensuite une autre combinaison gazeuse de phosphore et d'hydrogène non spontanément inflammable, qu'ils obtenaient par l'action de la chaleur sur l'acide phosphoreux hydraté. On désigna pendant longtemps le premier de ces gaz sous le nom d'hydrogène perphosphoré et le second sous le nom d'hydrogène protophosphoré ou sesquiphosphoré et on leur donna les formules PhH^2 et PhH^3.

Cependant M. Dumas, déterminant la densité gazeuse des hydrogènes phosphorés spontanément inflammable et non spontanément inflammable, avait trouvé qu'elle était très-différente : 1,761 pour le premier ; 1,214 pour le second.

Plus tard, Henri Rose crut démontrer que ces deux gaz ont une composition identique et sont deux états isomériques d'un même corps. Ces idées ont été admises très longtemps en Allemagne.

Graham regardait l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable comme renfermant des impuretés, en se basant sur ce que l'addition de certains corps rend spontanément inflammable le gaz qui ne l'est pas.

Le Verrier, dans les expériences de chimie qui l'occupèrent avant qu'il ne fût engagé dans la carrière de l'astronomie, découvrit l'hydrogène phosphoré solide. mais il lui attribuait une composition inexacte et il admettait l'existence des composés suivants de l'hydrogène et du phosphore :

$$PhH, PhH^2, PhH^3, PhH^4, PhH^5.$$

Le Verrier soupçonnait déjà que l'inflammabilité spontanée est due à la présence d'un composé particulier du phosphore et de l'hydrogène.

C'est à M. Paul Thenard que l'on doit d'avoir démontré qu'il n'existe qu'un seul hydrogène phosphoré gazeux ; il fit voir que lorsque ce gaz est spontanément inflammable, cette propriété est due à la présence d'une faible quantité d'un phosphure d'hydrogène liquide et volatil PhH^2 qui se trouve dans le gaz à l'état de vapeur ou le plus souvent à l'état de suspension, entraîné pendant la préparation.

La formation de l'hydrogène phosphoré gazeux correspond à un dégagement de chaleur beaucoup plus petit que celui qui correspond à l'union du phosphore avec l'oxygène ou avec le phosphore. Nous verrons en effet que :

$$Ph + H^3 = PhH^3 \text{ } \textit{gazeux} \text{ dégage 11 600 calories;}$$

au contraire :

$$Ph + O^5 = PhO^5 \text{ solide dégage 181 900 calories.}$$
$$Ph + Cl^5 = PhCl^5 \text{ solide dégage 107 800 } —$$

Ces différences font prévoir avec quelle énergie l'hydrogène phosphoré sera décomposé soit par l'oxygène, soit par le chlore.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ GAZEUX.

ou *phosphine.*

PhH^5 : même formule PH^5 en notation atomique.

L'hydrogène phosphoré gazeux a été découvert par Gengembre, en faisant bouillir du phosphore avec une dissolution de potasse (*Annales de Crell*, année 1789, tome I, page 450).

L'hydrogène phosphoré rigoureusement pur n'est jamais spontanément inflammable à l'air froid : c'est à celui-ci que se rapporte la description suivante.

Propriétés physiques. — L'hydrogène phosphoré est un gaz incolore, d'une odeur alliacée très fétide et caractérisque. Sa densité est 1,185, de sorte que la formule PhH^5 correspond à 4 volumes de vapeur.

L'eau dissout environ un huitième de son volume de ce gaz (d'après Dybkowsky, 0,1122 à 15°). Il est plus soluble dans l'alcool et dans les essences, encore plus dans l'éther.

L'hydrogène phosphoré est irrespirable et vénéneux : il agit comme le phosphore en enlevant l'oxygène au sang. En effet, le sang artériel peut en absorber 26,63 pour 100 tandis que le sang veineux n'absorbe que 0,13 pour 100 de son volume d'hydrogène phosphoré, c'est-à-dire à peine plus que l'eau pure. (Dybkowsky, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1866, tome VI, page 345.)

Propriétés chimiques. — La chaleur décompose facilement l'hydrogène phosphoré gazeux en ses éléments.

L'électricité produit de même sa décomposition. Soumis à l'action de l'étincelle d'induction, le gaz hydrogène phosphoré pur se décompose en cinq minutes environ ; il donne un dépôt de phosphore et de l'hydrogène pur, dont le volume est égal à une fois et demie celui du gaz employé. (MM. Buff et Hofmann, *Annalen der Pharmacie und Chimie*, tome CXIII, page 129, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XV, p. 176.) Si l'étincelle n'agit que pendant quelques instants, le gaz devient spontanément inflammable (Graham). Sous l'influence de l'effluve électrique il se décompose assez nettement en hydrogène et phosphure solide jaune (M. Berthelot, *Bulletin de la Société chimique*, tome XXVI, page 102) ; l'équation est la suivante :

$$2\,PhH^5 = 5H + Ph^2H.$$

L'hydrogène phosphoré gazeux, quand il est pur, ne s'enflamme pas à l'air à la température ordinaire, mais il suffit de le chauffer vers 100° ou un peu au-dessus pour le rendre inflammable. Lorsque l'oxygène est en quantité suffisante, les produits de la combustion sont l'eau et l'acide phosphorique :

$$PhH^5 + 8\,O = 5\,HO + PhO^5.$$

Lorsque la combustion est incomplète, lorsque par exemple on enflamme de l'hydrogène phosphoré contenu dans une éprouvette, il se forme sur les parois un dépôt de phosphore divisé contenant une grande proportion de phosphore rouge.

Il est à peine nécessaire de dire que l'hydrogène phosphoré gazeux forme avec l'oxygène un mélange détonant. Ce mélange fait même explosion à la température ordinaire par une simple diminution de pression : ce fait se produit si, les gaz étant introduits dans un tube placé sur la cuve à mercure, on vient à le soulever brusquement. Il convient de prendre l'hydrogène phosphoré en excès, par exemple 2 volumes de ce gaz pour 1 volume d'oxygène. « On introduit les deux gaz successivement dans une éprouvette très forte et longue, entourée d'un grillage en fil de fer pour éviter les morceaux si le vase venait à casser, en maintenant le mercure dans l'éprouvette au niveau du mercure extérieur ; alors, en élevant l'éprouvette de manière que le mercure de l'éprouvette soit à deux décimètres au-dessus du mercure du bain lorsqu'on opère à 20°, il se produit tout à coup une détonation dans l'éprouvette. Lorsque la température est au-dessous de 20°, il faut raréfier davantage le mélange pour en opérer la combustion. » (Houton-Labillardière, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1817, tome VI, page 304, et *Journal de Pharmacie*, tome III, page 454.) Cette expérience ne laisse pas que d'être très dangereuse et tous les mélanges contenant de l'hydrogène phosphoré et de l'oxygène ne doivent être maniés qu'avec une extrême prudence.

L'hydrogène phosphoré peut être rendu spontanément inflammable par une très faible quantité d'hydrogène phosphoré liquide, introduit soit directement, soit par suite des réactions accomplies dans sa préparation. On sait qu'alors chaque bulle qui arrive à la surface du mercure ou de l'eau brûle avec une légère explosion, en produisant une couronne de fumée qui s'élève dans l'air et s'élargit souvent avec régularité : c'est une expérience classique.

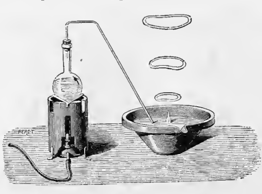


Fig. 110.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable peut brûler avec un éclat extraordinairement vif lorsqu'on introduit quelques bulles dans un flacon rempli d'oxygène, mais il faut prendre garde aux explosions. En général, on doit ne fermer complètement les appareils où l'on dégage de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable que lorsque l'air a été expulsé, ce que l'on peut d'ailleurs toujours faire avec un courant d'acide carbonique.

Le gaz hydrogène phosphoré pur et par conséquent non spontanément inflammable, peut être rendu spontanément inflammable en lui ajoutant de très petites quantités, un millième tout au plus, d'acide azoteux ou de bioxyde d'azote (Graham). On peut faire l'expérience en faisant passer dans une éprouvette de gaz sur la cuve à mercure une petite ampoule contenant de l'acide azotique fumant. De même le gaz non spontanément inflammable étant dirigé sur une couche d'acide azotique d'une densité de 1,54 bien dépouillé de vapeurs nitreuses, il en sort sous forme de bulles qui ne prennent pas feu à l'air, mais en ajoutant quelques gouttes seulement d'acide azotique fumant, les bulles s'enflamment spontanément. Une certaine quantité d'hydrogène se trouve enlevée par le corps oxydant avec production d'un peu d'hydrogène phosphoré liquide PhH^2.

La plupart des corps avides d'hydrogène décomposent vivement l'hydrogène phosphoré, et d'ailleurs ils ont souvent en même temps de l'affinité pour le phosphore. C'est ce qui arrive avec le chlore, le brome et l'iode. Ces métalloïdes prennent d'abord l'hydrogène et, s'ils sont en excès, ils se combinent en outre au phosphore. Avec le chlore la réaction doit être faite avec prudence, car si l'on mêlait les deux gaz trop rapidement, il y aurait une violente détonation.

Dans es cours, on fait l'expérience en mélangeant seulement les deux gaz bulle à bulle au sein de l'eau et on adopte en général la disposition indiquée par la figure ci-dessous. Un flacon à deux ou à trois tubulures est rempli aux 5/6 d'eau saturée de chlore : on y fait arriver les deux gaz par deux tubes abducteurs ayant leurs extrémités recourbées en forme de crochets, de manière qu'on puisse les rapprocher de très près. La combustion se fait ainsi sous l'eau et elle est accompagnée d'une vive lumière chaque fois qu'arrive une bulle d'hydrogène phosphoré.

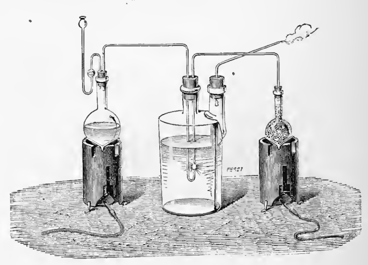


Fig. 111.

Chauffé avec du soufre, l'hydrogène phosphoré donne du sulfure de phosphore et de l'hydrogène sulfuré.

Les dissolutions métalliques sont réduites par l'hydrogène phosphoré. Le plomb est précipité lentement; le cuivre, plus vite; l'argent et l'or, encore plus rapidement. Le précipité est soit du phosphure, comme pour le cuivre, soit du métal réduit comme pour l'or et l'argent, soit un mélange de métal, de phosphure et de sel métallique comme pour le mercure.

La plupart des métaux décomposent à chaud l'hydrogène phosphoré avec production d'hydrogène et de phosphure.

Analogies avec l'ammoniaque. — L'hydrogène phosphoré, quoique neutre aux réactifs colorés, présente une véritable analogie de fonctions chimiques avec l'ammoniaque.

I. — Cette analogie résulte tout d'abord de la composition en volumes. En effet, 4 volumes de l'un ou l'autre gaz renferment 6 volumes d'hydrogène qui ont éprouvé une condensation dans l'acte de la combinaison [1].

II. — On sait que la plupart des chlorures métalliques absorbent l'ammoniaque en formant avec lui des combinaisons définies, quoique facilement dissociables. De même l'hydrogène phosphoré se combine avec plusieurs chlorures métalliques, tels que le chlorure d'aluminium et les perchlorures d'étain, d'antimoine, de titane [2]. Ces combinaisons sont décomposées par l'eau en dégageant du gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable (Henri Rose). Elles sont également décomposées par l'ammoniaque agissant en quelque sorte comme une base plus forte, mais alors il y a un dégagement de chaleur assez considérable pour que l'hydrogène phosphoré mis en liberté s'enflamme au contact de l'air.

III. — Les acides iodhydrique, bromhydrique et chlorhydrique peuvent former avec l'hydrogène phosphoré de véritables combinaisons salines analogues aux sels ammoniacaux.

Pour l'acide bromhydrique, une curieuse expérience de cours consiste à mêler sur la cuve à mercure l'hydrogène phosphoré et l'acide bromhydrique tous deux recueillis gazeux à l'avance; il se produit immédiatement un corps blanc résultant d'une combinaison à volumes égaux (PhH^3, HBr). On peut le préparer en plus grande quantité en faisant passer un courant d'hydrogène phosphoré dans une solution saturée et refroidie d'acide bromhydrique : le précipité est séparé par décantation, essoré, puis purifié par sublimation lente dans des tubes scellés (M. Ogier). Ce corps bout à 30°. D'après M. Bineau, sa densité de vapeur correspond à 8 volumes, comme celle du chlorhydrate d'ammoniaque (M. Bineau, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 430).

Avec l'acide iodhydrique, on obtient de même la combinaison (PhH^3, HI) par l'union directe des deux gaz : seulement l'expérience ne peut plus se faire sur la

1. On sait que l'analogie ne se poursuit pas au point de vue du volume du métalloïde combiné avec l'hydrogène : 4 volumes d'ammoniaque renferment 2 volumes d'azote, tandis que 4 volumes d'hydrogène phosphoré ne renferment que 1 volume de vapeur de phosphore.

2. Voir sur cette même question une note de M. Mahn, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, t. XIII, p. 230.

cuve à mercure. On produit souvent ce même corps en soumettant à la distillation un mélange grossier d'iode, de phosphore granulé et de fragments de verre imbibés d'une petite quantité d'eau [1]. Cet *iodhydrate d'hydrogène phosphoré ou iodure de phosphonium* forme des cristaux très nets, incolores et très réfringents ; ce sont des cubes, isomorphes par conséquent à l'iodhydrate d'ammoniaque. Il bout vers 80°. Il est remarquable par sa stabilité, car il n'est pas altéré à la chaleur rouge et peut être purifié par distillation. Il est décomposé par l'eau et les bases en régénérant de l'hydrogène phosphoré ; il est décomposé aussi par l'ammoniaque, qui produit alors de l'iodhydrate d'ammoniaque. C'est un réducteur énergique ; il décompose non seulement l'acide azotique, mais encore l'acide sulfurique : M. Baeyer l'a employé pour la réduction ou l'hydrogénation des matières organiques.

La combinaison de l'acide chlorhydrique à l'hydrogène phosphoré a été obtenue par M. Ogier [2] (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 27 octobre 1879). C'est un corps solide très facilement dissociable. Pour qu'il se forme et se conserve, il faut opérer à une forte pression à la température de 14° ; avec la pression ordinaire il faudrait abaisser la température à — 30° ou — 40°. M. Ogier a découvert ce chlorhydrate d'hydrogène phosphoré en employant l'appareil construit par M. Cailletet pour la liquéfaction des gaz : l'expérience est fort élégante. Vers 20 atmosphères, à la température de 14°, la partie supérieure du tube se tapisse de petits cristaux très brillants, d'un aspect comparable à celui du bromhydrate sublimé. A une pression moindre, le froid produit par la détente suffit pour précipiter le chlorhydrate sous la forme de petits flocons neigeux qui descendent lentement le long des parois du tube. Si l'on opère à + 20°, on n'obtient pas de cristaux, mais un liquide : par un refroidissement lent, les cristaux se forment et peuvent devenir assez volumineux.

Nous avons eu occasion, M. Dervin et moi, de répéter cette expérience sous une forme que l'on peut adopter dans les cours publics et qui permet de se passer de l'appareil de M. Cailletet. Cette disposition est représentée par la figure ci-dessous. Elle consiste essentiellement à produire la combinaison de l'hydrogène phosphoré et de l'acide chlorhydrique gazeux sous pression, et en les refroidissant avec de l'acide sulfureux liquide ou avec du chlorure de méthyle.

1. M. Baeyer a indiqué, pour préparer de grandes quantités d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, un procédé que M. Hofmann a légèrement modifié.

On dissout 100 grammes de phosphore dans du sulfure de carbone sec, puis, après avoir soigneusement refroidi, on ajoute par petites portions 170 grammes d'iode ; on distille le sulfure de carbone et on en chasse soigneusement les dernières traces par un courant d'acide carbonique sec. On adapte ensuite à la cornue un large tube de trois à quatre centimètres de diamètre et l'on verse goutte à goutte par la tubulure 60 grammes d'eau au moyen d'un entonnoir à robinet : on fait en même temps passer dans l'appareil un courant lent d'acide carbonique pour empêcher la rentrée de l'air, qui pourrait occasionner des explosions. A chaque addition d'eau il se manifeste une vive réaction donnant lieu à une petite quantité d'acide iodhydrique et l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré se condense sur les parois de la cornue. Pour terminer, on chauffe de manière à sublimer tout l'iodure dans le tube large qui termine la cornue. (M. Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 269 ; voir aussi M. Hofmann, *Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VI, p. 286, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1873, t. XX, p. 165.)

2. M. Bineau avait essayé en vain d'obtenir une combinaison définie d'acide chlorhydrique et d'hydrogène phosphoré en refroidissant le mélange des deux gaz à — 12° (*Annales de chimie et de physique*, t. LXVIII, p. 431).

ABC. Tube renfermant le mélange des deux gaz, acide chlorhydrique et hydrogène phosphoré. La pression est produite par une colonne de mercure contenue dans le tube C ; on peut l'augmenter à volonté en versant une nouvelle quantité de mercure.

a. Ajutage en caoutchouc, luté avec de la cire, et capable de résister à la pression du mercure.

DE. Tube contenant le liquide servant à produire le froid, acide sulfureux liquide ou chlorure de méthyle.

U. Tube servant à faire arriver un courant d'air pour activer l'évaporation du liquide réfrigérant.

T. Tube entraînant les produits de l'évaporation.

MN. Manchon en cristal servant d'enveloppe à l'appareil, et dans le fond duquel se trouve du chlorure de calcium desséché destiné à empêcher la condensation de l'humidité atmosphérique.



Fig. 112.

IV. — Enfin l'analogie chimique de l'hydrogène phosphoré et de l'ammoniaque résulte de l'existence d'un grand nombre de composés organiques où les radicaux alcooliques remplacent 1, 2 ou 3 des équivalents d'hydrogène de l'un ou l'autre corps. On a ainsi avec l'azote et avec le phosphore deux séries parallèles. (M. Paul Thenard, MM. Cahours et Hoffmann.) En voici les principaux termes pour les corps dérivés de l'alcool ordinaire ou alcool éthylique :

Ammoniaque..................	AzH^3	Hydrogène phosphoré.........	PhH^3
Monoéthylamine..............	$Az(C^4H^5)$	Monoéthylphosphine...........	$Ph(C^4H^5)$
Diéthylamine................	$Az(C^4H^5)^2$	Diéthylphosphine.............	$Ph(C^4H^5)^2$
Triéthylamine...............	$Az(C^4H^5)^3$	Triéthylphosphine............	$Ph(C^4H^5)^3$
Oxyde de tétréthylammonium..	$Az(C^4H^5)^4O,HO$	Oxyde de tétréthylphosphonium.	$Ph(C^4H^5)^4O,HO$

Les alcools autres que l'alcool ordinaire donnent des composés absolument semblables. On connaît donc aujourd'hui un nombre immense de ces corps artificiels dont le principal intérêt est l'analogie de propriétés, quoique les uns renferment de l'azote et les autres du phosphore. Tous ces composés donnent avec les acides des combinaisons parfaitement définies et cristallisables qui rappellent tout à fait les sels ammoniacaux : les chlorures agissent sur le chlorure de platine absolument comme le chlorhydrate d'ammoniaque, en donnant des chlorures doubles insolubles.

Des produits semblables ont été obtenus avec l'arsenic et avec l'antimoine, mais les analogies chimiques deviennent moins frappantes.

Recherches thermochimiques sur l'hydrogène phosphoré. — Les déterminations thermochimiques de M. Ogier ont précisé cette analogie chimique de l'hydrogène phosphoré et de l'ammoniaque en montrant la graduation de propriétés des combinaisons formées par l'hydrogène avec l'azote, le phosphore et l'arsenic. La formation de ces composés correspond aux quantités de chaleur suivantes :

$Az + H^3 = AzH^3$ gaz	dégage	26 700 calories
$Ph + H^3 = PhH^3$	—	11 600
$As + H^3 = AsH^3$	*absorbe*	36 700

Ce dégagement de chaleur assez considérable correspondant à la formation de l'hydrogène phosphoré est l'indice d'une grande stabilité.

Aussi l'hydrogène phosphoré bien pur résiste à l'action de la lumière et la chaleur ne le décompose que vers la température du rouge. Au contraire, d'après M. Berthelot, l'hydrogène arsénié se détruit spontanément lorsqu'on l'abandonne dans des vases de verre soit à la lumière, soit même dans l'obscurité. (M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, t. LXXXVII, p. 210, et année 1879, t. LXXXIX, p. 70.)

Comparons maintenant, avec MM. Berthelot et Ogier, la formation thermique des combinaisons phosphorées avec celle des sels ammoniacaux :

HCl gaz $+ AzH^3$ gaz $= AzH^4Cl$	dégage	$42\,500^{cal}$			
$HBr + AzH^3 = AzH^4Br$	—	45 600	$HBr + PhH^3$ gaz $= PhH^4Br$	dégage	$23\,000^{cal}$
$HI + AzH^3 = AzH^4I$	—	44 200	$HI + PhH^3$ gaz $= PhH^4I$	—	24 100

A partir des éléments pris dans leur état actuel :

Cl gaz $+ H^4 + Az = AzH^4Cl$	dég.	$91\,200^{cal}$			
Br liquide $+ H^4 + Az = AzH^4Br$		81 700	Br liquide $+ H^4 + Ph = PhH^4Br$	dég.	$44\,100^{cal}$
I solide $+ H^4 + Az = AzH^4I$		65 100	I solide $+ H^4 + Ph = PhH^4I$		29 500

Les chaleurs de formation des sels ammoniacaux sont, comme on le voit, notablement supérieures à celles des combinaisons phosphorées, qui sont en effet des corps beaucoup plus instables. Le cyanhydrate et le sulfhydrate d'ammoniaque leur seraient plus directement comparables.

Réactifs absorbants. — Dans les analyses, on a souvent à absorber l'hydrogène phosphoré, soit pour le séparer d'autres gaz, soit pour déterminer son degré de pureté. On peut se servir pour cela d'une dissolution d'hypochlorite de potasse, d'hypochlorite de soude ou d'hypochlorite de chaux, ou bien d'une dissolution très concentrée de sulfate de cuivre. Le chlorure d'or, l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure en dissolution peuvent absorber également l'hydrogène phosphoré. Avec ces différents liquides, il faut agiter à plusieurs reprises pour que l'absorption soit complète et elle est toujours assez lente.

Mais le réactif le plus commode est une dissolution chlorhydrique de sous-

chlorure de cuivre Cu^2Cl, indiquée dans ces dernières années par M. Riban (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 17 mars 1879, p. 581). En agitant l'hydrogène phosphoré avec une petite quantité de ce liquide, on arrive à une absorption presque instantanée et très complète[1], tandis qu'avec les réactifs autrefois employés, l'action était plus ou moins lente.

Le corps qui se forme dans cette réaction a pour formule Cu^2Cl, PhH^3. On peut l'obtenir cristallisé en faisant passer lentement du gaz hydrogène phosphoré dans une dissolution de sous-chlorure de cuivre refroidie avec de la glace : on obtient des aiguilles incolores très-longues qu'on isole par un essorage rapide à la trompe. Ce corps se dissocie rapidement, même à la température ordinaire. L'eau froide le détruit avec dégagement d'hydrogène phosphoré non inflammable et formation d'un phosphure noir de cuivre :

$$3(Cu^2Cl, PhH^3) = 2PhH^3 + Cu^6Ph + 3HCl.$$

En faisant passer dans le sous-chlorure de cuivre un excès d'hydrogène phosphoré, les cristaux d'abord formés se dissolvent, et la dissolution absorbe encore des quantités considérables de gaz : il se forme ainsi un nouveau composé phosphoré plus soluble.

On peut régénérer l'hydrogène phosphoré absorbé par le sous-chlorure de cuivre en chauffant modérément la dissolution.

Analyse. — De nombreuses expériences faites sur l'hydrogène phosphoré ont montré que 4 volumes de ce gaz renferment 6 volumes d'hydrogène condensés par leur combinaison au phosphore.

Gay-Lussac et Thenard sont arrivés les premiers à ce résultat en démontrant que 1 volume d'hydrogène phosphoré décomposé par le chlore donne 3 volumes d'acide chlorhydrique gazeux, et l'on sait que cet acide est formé de volumes égaux d'hydrogène et de chlore unis sans condensation.

Le potassium, le cuivre et plusieurs autres métaux décomposent l'hydrogène phosphoré gazeux sous l'influence de la chaleur, absorbent le phosphore et dégagent $1\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène pour chaque volume de gaz décomposé.

L'analyse de l'hydrogène phosphoré au moyen du potassium a été faite pour la première fois par Gay-Lussac et Thenard.

M. Dumas fixa la composition de l'hydrogène phosphoré en le décomposant soit au moyen du bichlorure de mercure, soit au moyen de l'oxygène dans l'eudiomètre. La première expérience se fait en introduisant le gaz dans une cloche courbe sur le mercure, ajoutant un fragment de bichlorure de mercure solide et chauffant avec une lampe à alcool : on mesure le volume de gaz acide chlorhydrique produit. L'analyse au moyen de l'oxygène se fait dans l'eudiomètre à mercure en y introduisant l'oxygène en excès et ajoutant par petites fractions l'hydrogène phos-

1. On doit se rappeler que l'oxyde de carbone est également absorbé par le sous-chlorure de cuivre en dissolution chlorhydrique. L'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié sont absorbés aussi par ce réactif et le précipitent en noir.

phoré : la détonation s'effectue par le seul fait de la diminution de pression, en soulevant simplement la cloche : après 12 ou 15 détonations, produites chacune après l'addition d'une nouvelle quantité d'hydrogène phosphoré, on mesure le volume de l'hydrogène obtenu.

C'est au moyen du cuivre qu'on peut faire le plus exactement l'analyse de l'hydrogène phosphoré. L'expérience peut se faire simplement dans une cloche courbe en chauffant le gaz avec du cuivre : le volume augmente après la réaction et devient égal à 1 $\frac{1}{2}$ fois le volume du gaz primitif.

Pour une analyse plus rigoureuse on peut opérer avec l'appareil représenté par la figure ci-dessous.

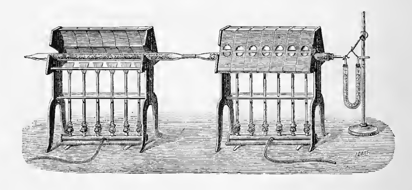


Fig. 113.

L'hydrogène phosphoré est obligé de passer à travers un premier tube rempli de cuivre chauffé au rouge : il est décomposé, le cuivre s'empare du phosphore, et l'hydrogène devient libre. Ce dernier gaz traverse alors un second tube chauffé au rouge et rempli d'oxyde de cuivre. Il se forme de l'eau qui se condense dans un tube en U contenant de la ponce sulfurique. L'augmentation de poids de ce tube en U fait connaître la quantité d'eau formée : de même, l'augmentation de poids du premier tube donne la quantité de phosphore fixée sur le cuivre. On a ainsi, pour un volume indéterminé de gaz hydrogène phosphoré, les poids séparés des deux éléments qui le composent.

Le Verrier disposait la même expérience de manière à mesurer l'hydrogène en volume. L'appareil se réduit alors à un seul tube contenant du cuivre métallique. On le soumet d'abord à un courant d'hydrogène sec et on chauffe pour bien décaper le métal et enlever toute trace d'humidité. On chasse l'hydrogène par un courant d'acide carbonique sec et pur. On adapte alors un appareil propre à amener régulièrement un volume connu du gaz à analyser : on porte le cuivre à une température d'environ 300° et l'on fait passer l'hydrogène phosphoré, en recueillant dans une éprouvette graduée l'hydrogène produit. On termine en chassant par un courant d'acide carbonique le gaz restant dans l'appareil. L'hydrogène recueilli est débarrassé au moyen de la potasse de l'acide carbonique qu'il renferme et l'on

mesure son volume. Le poids de phosphore fixé sur le cuivre peut être déterminé en pesant le tube avant et après l'expérience.

Les résultats obtenus pour la composition de l'hydrogène phosphoré en poids peuvent être confirmés par les calculs des densités, comme l'a fait pour la première fois M. Dumas. En effet, si de :

	1,184	densité de l'hydrogène phosphoré gazeux,
on retranche	0,103	c'est-à-dire $1\ \frac{1}{2}$ fois la densité de l'hydrogène,
il reste	1,081	qui se trouve être le quart de la densité de la vapeur de phosphore.

Ces nombres permettent de passer à la composition en poids exprimée en centièmes. Ils montrent de plus que 4 volumes d'hydrogène phosphoré contiennent 6 volumes d'hydrogène et 1 volume de vapeur de phosphore. Si donc on fait correspondre la formule du gaz à 4 volumes, elle s'exprime par PhH^3, puisque 6 volumes d'hydrogène correspondent à 3 équivalents d'hydrogène.

Cette formule PhH^3 est justifiée par la réaction de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique gazeux sur l'hydrogène phosphoré, car la combinaison se fait à volumes égaux sans condensation.

État naturel. — « Les hydrogènes phosphorés, dit M. Dumas (*Chimie générale*, tome I), se rencontrent, à ce qu'on croit, dans la nature et contribuent à donner naissance aux feux follets qui s'observent dans les marais et les cimetières humides. On sait que la matière cérébrale contient du phosphore dans un état particulier et en quantité remarquable. Les cadavres dans les cimetières, ainsi que dans les marais, peuvent donc très-probablement éprouver des réactions qui donnent naissance à du gaz phosphoré. »

Préparation de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. — I. — On chauffe très légèrement dans une petite cornue de verre de l'acide phosphoreux ; c'est ainsi que Davy a obtenu l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable :

$$4(PhO^3, 3HO) = PhH^3 + 3(PhO^5, 3HO).$$

Les premières portions du gaz dégagé sont de l'hydrogène phosphoré à peu près pur, mais celles qui se dégagent à la fin renferment environ $\frac{1}{5}$ de leur volume d'hydrogène et peuvent contenir un peu de phosphore libre (M. Dumas).

L'acide hypophosphoreux éprouve par la chaleur une décomposition semblable, mais il peut fournir un gaz spontanément inflammable.

II. — On décompose le phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique concentré. D'après M. Dumas et M. Paul Thenard, ce procédé est le meilleur à employer pour avoir de grandes quantités d'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable,

mais il faut opérer avec de l'acide chlorhydrique fumant, et en outre laver les gaz d'abord à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau de potasse. Il est alors parfaitement pur et complètement absorbable par les dissolutions métalliques. Dans cette préparation, on doit avoir soin de chasser l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique; sans cela, il y aurait souvent des explosions très dangereuses, surtout au début de l'expérience. On adopte alors la disposition indiquée par la figure ci-dessous : dans un premier flacon à deux tubulures, on produit de l'acide carbonique; dans un second, on place d'avance l'acide chlorhydrique, mais on n'y introduit le phosphure de calcium par le tube droit que lorsque tout l'air a été chassé par l'acide carbonique.



Fig. 114.

III. — En faisant agir le phosphore sur une dissolution alcoolique de potasse, on a de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, parce que l'alcool décompose le phosphure liquide PhH^2.

IV. — On décompose du phosphure de zinc par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus. Ce phosphure de zinc lui-même s'obtient en chauffant légèrement 1 partie de poudre de zinc avec 2 parties de phosphore rouge dans un courant de gaz inerte. (M. Schwartz, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. CXCI, page 396, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, tome XII, page 45.)

V. — Pour obtenir de l'hydrogène phosphoré parfaitement pur, le moyen le plus sûr consiste à décomposer l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré (PhH^3,HI) par l'eau ou mieux par un alcali :

$$PhH^3,HI + KO,HO = KI + HO + PhH^3.$$

L'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, mélangé de petits fragments de verre, est introduit dans un petit ballon, et on laisse tomber goutte à goutte une dissolution concentrée de potasse au moyen d'un entonnoir muni d'un robinet de verre ; le gaz se dégage régulièrement : on en obtient un litre pour 78 grammes d'iodhydrate.

(M. Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome IV, p. 200, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1871, tome XV, page 175.)

VI. — L'emploi du sous-chlorure de cuivre Cu^2Cl en dissolution chlorhydrique fournit un moyen facile d'avoir de l'hydrogène phosphoré bien pur. On fait passer dans ce réactif l'hydrogène phosphoré préparé par un procédé quelconque et plus ou moins mélangé, soit d'hydrogène, soit de phosphure liquide PhH^2; le gaz est absorbé, et en chauffant ensuite modérément la dissolution, il se dégage parfaitement pur. Il est prudent de chasser à l'origine l'air de l'appareil par un gaz inerte. Les solutions cuivreuses saturées par l'hydrogène phosphoré provenant de l'action de la chaux sur le phosphore dégagent environ 80 fois leur volume de gaz et peuvent être maniées sans danger. (M. Riban, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 17 mars 1879, page 583.)

Préparation de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. — I. — Le procédé classique pour préparer l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable consiste à faire réagir le phosphore ordinaire sur la chaux éteinte.

On fait une bouillie assez épaisse avec de la chaux et de l'eau ; on y ajoute environ le dixième de son poids de phosphore coupé sous l'eau en très petits morceaux ; on forme ainsi des boulettes consistant chacune en un morceau de phosphore entouré de chaux en pâte un peu consistante. On introduit le tout dans un petit ballon en verre, que l'on achève de remplir presque complètement avec de la chaux éteinte en poudre. On adapte ensuite un tube abducteur, et l'on chauffe très doucement : bientôt le gaz se dégage. Les premières bulles s'enflamment au contact de l'air contenu dans l'appareil en produisant une petite explosion ; si l'on n'avait pas eu la précaution d'ajouter de la chaux en poudre pour qu'il ne restât plus d'air dans le ballon, l'explosion produite eût brisé le ballon. Au bout de quelques instants, l'hydrogène phosphoré s'enflamme à l'extrémité du tube abducteur ; on le plonge alors sous l'eau et on recueille le gaz dans des éprouvettes.

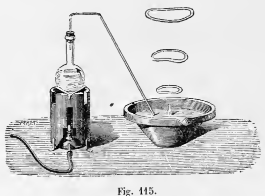


Fig. 115.

Il ne faut pas plonger l'extrémité du tube abducteur dans l'eau avant d'avoir chauffé, car le gaz qui se dégage absorbant l'oxygène de l'air contenu dans l'appa-

reil, il y aurait absorption de l'eau de la cuve et le ballon risquerait d'être brisé.

Réduite à sa partie essentielle, cette réaction s'explique simplement par la tendance qu'a le phosphore à s'oxyder, surtout lorsqu'il se trouve une base en présence pour prendre l'acide oxygéné formé. Le phosphore, en présence de la chaux, décompose l'eau, comme le zinc la décompose en présence de l'acide sulfurique. L'oxygène, se portant sur une partie du phosphore, forme un hypophosphite. Il se produit un mélange d'hydrogènes phosphorés gazeux et liquide en proportions variables, suivant les quantités des corps qui agissent[1] :

$$4Ph + 3CaO + 9HO = 3(CaO,2HO,PhO) + PhH^3$$
$$5Ph + 2CaO + 6HO = 2(CaO,2HO,PhO) + PhH^2.$$

On a en outre une certaine quantité d'hydrogène libre d'après la réaction :

$$Ph + CaO + 3HO = CaO,2HO,PhO + H.$$

Cette proportion d'hydrogène libre augmente vers la fin de la réaction, à cause de la tendance qu'ont les hypophosphites à se changer en phosphites et même en phosphates quand on chauffe leurs dissolutions, surtout en présence d'une base :

$$MO,2HO,PhO + 4HO = 4H + MO,2HO,PhO^5.$$

On s'explique d'après ces réactions pourquoi, dans la préparation de l'hydrogène phosphoré gazeux, l'inflammabilité est beaucoup plus grande au commencement qu'à la fin de l'expérience. Des remarques analogues s'appliqueraient à l'action du phosphure de calcium sur l'eau.

II.— On peut, dans la réaction précédente, remplacer la chaux par une dissolution concentrée de potasse pure : c'est le procédé au moyen duquel Gengembre a découvert l'hydrogène phosphoré. L'expérience se fait dans un petit ballon : on a soin de n'adapter le tube de dégagement que lorsque l'air a été à peu près expulsé, ou bien de remplir à l'avance le ballon d'acide carbonique. Le gaz se produit déjà à la température ordinaire : il se dégage régulièrement jusqu'à la disparition du phosphore. La théorie de cette réaction est absolument la même que lorsqu'on emploie la chaux. Le gaz obtenu est un peu plus pur, mais il contient encore une très forte proportion d'hydrogène libre, environ 62 pour 100 d'après les analyses de M. Dumas.

III.— On décompose le phosphure de calcium par l'eau. Il se forme tout d'abord une certaine quantité de phosphure liquide PhH^2; mais ce corps, en présence de la chaux en excès toujours mêlée au phosphure de calcium, éprouve une série de décompositions simultanées qui donnent en définitive de l'hydrogène phosphoré gazeux mêlé de phosphure liquide et d'hydrogène libre :

$$Ca^2Ph + 2HO = 2CaO + PhH^2$$
$$5PhH^2 = Ph^2H + 3PhH^3$$
$$PhH^2 + CaO + 3HO = CaO,2HO,PhO + 3H.$$

1. Voir sur cette question la théorie proposée par M. Maumené, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, pp. 341 et 348.

L'expérience peut se faire, comme dans la réaction de l'acide chlorhydrique (page 412), en introduisant le phosphure de calcium à l'aide d'un tube de fort diamètre dans un flacon tubulé rempli d'eau, et muni d'un autre tube servant au dégagement du gaz.

Il suffit du reste de projeter quelques bâtons de phosphure de calcium dans de l'eau contenue dans un verre pour obtenir des bulles gazeuses qui s'enflamment dès qu'elles ont le contact de l'air.

IV. — Le phosphore et l'hydrogène naissant fournissent une source commode d'hydrogène phosphoré. (M. Broessler, *Bulletin de la Société chimique*, janvier 1882, page 51.)

On met en contact de la grenaille de zinc, de l'acide sulfurique dilué et quelques morceaux de phosphore ordinaire; il se produit un dégagement régulier d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. La réaction se fait mieux à 40 ou 50° qu'à la température ordinaire; à 65 ou 70° le dégagement de gaz devient tumultueux.

Une solution concentrée de potasse caustique donne, avec la grenaille de zinc et le phosphore, un dégagement d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable qui, lent à la température ordinaire, devient très régulier à 60°.

L'étain, l'acide chlorhydrique et le phosphore donnent de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable; mais il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide azotique pour que le gaz devienne spontanément inflammable.

V. — L'hydrogène phosphoré peut être encore obtenu par la réaction du phosphure de cuivre sur le cyanure de potassium (M. Boettger, *Annales de Poggendorff*, tome CI, page 455).

On commence par faire bouillir, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité, un mélange de 400 grammes de sulfate de cuivre, 500 grammes d'eau distillée et 20 grammes de phosphore. Il se produit une poudre gris noirâtre qui n'est autre chose qu'un mélange de phosphure et de phosphate de cuivre. Il faut laver rapidement cette poudre à l'eau bouillante et l'introduire dans un ballon, avec une dissolution de cyanure de potassium au dixième. Ce liquide, soumis à l'ébullition, dégage immédiatement de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable.

Le phosphure de cuivre, en présence du cyanure de potassium, forme du cyanure de cuivre et du phosphure de potassium : ce dernier sel, en présence de l'eau, donne de l'hypophosphite de potasse et de l'hydrogène phosphoré.

EXPÉRIENCES DÉMONTRANT LA CONSTITUTION COMPLEXE DE L'HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SPONTANÉMENT INFLAMMABLE

Nous avons vu déjà que *l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable n'est pas un corps unique :* il doit ses propriétés à une certaine quantité d'hydrogène phosphoré liquide mêlé, soit à l'état de vapeur, soit à l'état de suspension, à

l'hydrogène phosphoré gazeux. Dans toutes les autres circonstances où le gaz hydrogène phosphoré pur peut paraître spontanément inflammable, il ne le doit qu'à une élévation momentanée de température, produite au contact de l'air par une action chimique.

La véritable nature de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable a été longtemps méconnue. Elle a fait l'objet de discussions prolongées qui ont donné lieu à de nombreuses expériences, faites par les chimistes les plus éminents. La question s'est ainsi peu à peu éclaircie, grâce à l'acquisition de faits nouveaux : elle a été définitivement résolue par les recherches de M. Paul Thenard.

Nous croyons utile de rappeler ici, dans l'ordre historique, les principaux travaux faits sur ce sujet. Leur ensemble est intéressant à étudier lorsqu'on veut se rendre compte de la marche de l'esprit humain, dans les sciences expérimentales, pour se guider dans la recherche de l'inconnu.

Expériences de M. Dumas (*Annales de chimie et de physique*, année 1826, 2e série, tome XXXI, p. 113).— On connaissait depuis longtemps déjà et l'on considérait comme deux gaz distincts les hydrogènes phosphorés spontanément inflammable et non spontanément inflammable.

M. Dumas fixa d'une manière définitive la composition de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable qui avait donné lieu à diverses contestations. Ses analyses, faites par plusieurs procédés concordants, correspondaient à la formule PhH^3. Il la contrôla en déterminant rigoureusement la densité gazeuse.

M. Dumas répéta ensuite les mêmes déterminations sur l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, malgré les difficultés et les dangers de cette étude. Il chercha en vain à obtenir ce gaz pur à l'état d'espèce chimique définie, mais il tenait compte de l'hydrogène libre qui y était toujours mélangé et qu'il dosait exactement. Il montra que l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable a une densité beaucoup plus forte que celle de l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Il observa, comme on l'avait déjà fait avant lui, que le gaz spontanément inflammable perd son inflammabilité lorsqu'on le garde quelques jours sous l'eau dans un flacon bien bouché; il trouva que dans cette transformation, le volume reste le même; le dépôt qui se forme était considéré comme étant du phosphore. Enfin les analyses, faites par différents procédés, le conduisirent pour l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, malgré quelques anomalies, à une composition exprimée par la formule PhH^2.

A la suite de ces recherches, l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable continua à être considéré comme un corps homogène et distinct; comme il renfermait plus de phosphore, on l'appelait *hydrogène perphosphoré*, réservant le nom d'*hydrogène protophosphoré* au gaz non spontanément inflammable.

Expériences de Henri Rose (*Annales de Poggendorff*, t. VI, p. 199; t. VIII, p. 191; t. XIV, p. 183; t. XXIV, pages 109 et 295; t. XXXII, p. 467; t. XLVI, p. 633).

Henri Rose, à la suite de nombreux travaux, crut pouvoir conclure que les deux gaz hydrogènes phosphorés sont isomères et ont tous les deux la composition indiquée par la formule PhH^3. Cette théorie a été très longtemps admise en Alle-

magne et elle y avait encore des partisans il y a peu d'années. Elle reposait surtout sur les expériences suivantes.

I. — Le gaz spontanément inflammable obtenu par l'action du phosphore sur une dissolution de potasse contient certainement, comme on l'avait déjà montré, une plus grande quantité de phosphore que ne l'indique la formule PhH^3. Mais cette différence de composition est due, d'après Henri Rose, à ce que ce gaz est mélangé à du phosphore se trouvant soit à l'état de vapeur, soit peut-être à l'état d'un phosphure inférieur PhH. Cet excès de phosphore se dépose si l'on fait traverser au gaz une allonge remplie de chlorure de calcium. Le gaz ainsi obtenu peut alors être conservé pendant deux ans, même à une vive lumière, dans des vases bien fermés, sans donner un nouveau dépôt de phosphore et sans perdre sa facile inflammabilité [1].

II. — Si dans du gaz hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, on chauffe du phosphore jusqu'à la température où il se volatilise, le gaz, après refroidissement, ne se trouve pas changé en hydrogène phosphoré spontanément inflammable. (Cependant dans quelques expériences, ce gaz étant gardé longtemps sur le mercure à la pression ordinaire, est devenu spontanément inflammable.)

III. — Le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, débarrassé du phosphore en vapeur qui s'y trouve mélangé, a, d'après les déterminations de Henri Rose, la même densité et la même composition que l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

IV. — Les deux gaz donnent avec l'acide iodhydrique et avec les chlorures métalliques des combinaisons qui ont la même composition centésimale et qui jouissent des mêmes propriétés. Ce sont les circonstances dans lesquelles on les décompose qui permettent d'en régénérer soit l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, soit l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable.

Expériences de Graham. — Graham admettait, d'après les expériences de Henri Rose, que les deux gaz hydrogènes phosphorés avaient la même composition PhH^3, mais il attribuait l'inflammabilité spontanée au mélange de corps étrangers. C'est à Graham que l'on doit les expériences si curieuses qui permettent de passer de l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable à l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable, ou inversement. Ces deux gaz étaient préparés, le premier en chauffant le phosphore avec un lait de chaux, le second, en chauffant une dissolution d'acide phosphoreux.

De très-petites quantités d'acide azoteux changent le gaz non spontanément inflammable en gaz spontanément inflammable.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable perd cette propriété dans les circonstances suivantes.

1. Ces observations d'Henri Rose doivent être inexactes. Peut-être les flacons dans lesquels le gaz était conservé étaient-ils en verre très-épais; dans ces conditions l'absorption des rayons lumineux actifs peut être assez forte pour que la décomposition chimique ne se manifeste plus.

1° Le mélange à de très petites quantités d'air. L'inflammabilité disparaît par le séjour un peu prolongé sur l'eau aérée sans qu'il y ait dépôt de phosphore. Elle disparaît aussi en laissant le gaz en contact avec un bouchon ou avec du plâtre qui agissent par l'air contenu dans leurs pores;

2° Le mélange, avec un volume déterminé d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, de certains gaz étrangers: 5 volumes d'hydrogène (?); 2 volumes d'acide carbonique (?); 1 volume de gaz oléfiant; $\frac{1}{2}$ volume d'hydrogène sulfuré; $\frac{1}{5}$ de volume d'ammoniaque; $\frac{1}{20}$ de volume d'acide chlorhydrique; $\frac{1}{10}$ de volume de bioxyde d'azote (avec $\frac{1}{20}$ de volume au contraire, il y a inflammation et même détonation quand les bulles de gaz arrivent au contact de l'air).

3° L'inflammabilité spontanée disparaît, à la suite d'une décomposition réciproque, par le contact de différents corps que l'on peut faire réagir en en mouillant simplement les parois des vases où l'on fait arriver le gaz. Les acides phosphorique, sulfurique et arsénique agissent en quelques minutes: une dissolution de potasse, en quelques secondes: l'acide arsénieux et le sous-oxyde de mercure agissent aussi très rapidement.

4° Le potassium seul ou à l'état d'amalgame fait disparaître l'inflammabilité en quelques minutes.

5° Le charbon de bois que l'on a préalablement chauffé au rouge blanc et refroidi en le trempant dans du mercure, produit des effets analogues: en le mettant en contact avec 500 fois son volume d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, il en absorbe 10 volumes en cinq minutes environ, et au bout d'une demi-heure, le reste du gaz est devenu non spontanément inflammable.

Au contraire, le charbon de bois simplement refroidi dans l'eau et l'éponge de platine ne font éprouver au gaz spontanément inflammable aucune transformation.

Graham concluait de toutes ces expériences que le gaz spontanément inflammable renferme une substance particulière à laquelle il doit ses propriétés. Il soupçonnait que cette substance pourrait être quelque combinaison oxygénée inférieure du phosphore.

Expériences de Le Verrier (*Annales de chimie et de physique*, année 1835, 2e série, t. LX, p. 174).— Le Verrier, reprenant cette question si délicate et si controversée, fit la découverte de l'hydrure solide de phosphore; il l'obtenait en exposant à la lumière diffuse l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable.

Il analysa ensuite les hydrogènes phosphorés gazeux en les chauffant en présence du cuivre métallique de manière à recueillir et à mesurer le volume d'hydrogène dégagé. Il trouva ainsi que l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable provenant de l'acide phosphoreux, correspond à la formule PhH^3. L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable contenait au contraire toujours un petit excès de phosphore, plus ou moins grand selon que le gaz est plus ou moins inflammable. Mais en l'exposant à la lumière du soleil, en présence de l'eau (de manière à déterminer le dépôt de l'hydrure solide), on retrouvait la composition du gaz non spontanément inflammable obtenu directement par l'acide phosphoreux. La

composition des hydrogènes phosphorés étant ainsi fixée numériquement, Le Verrier essaya de caractériser nettement les circonstances auxquelles se rapporte l'altération du gaz inflammable.

« Il me suffira à cet effet, dit-il, de rétablir l'action d'un agent sur lequel il ne paraît pas qu'on ait porté une attention suffisante; je veux parler de la lumière. On sait depuis longtemps que les rayons directs du soleil peuvent altérer rapidement le gaz inflammable. Or cette propriété doit s'étendre à la lumière diffuse avec quelques modifications, et ce fait si simple fera disparaître de l'histoire du gaz inflammable les anomalies qu'elle présente.

« Prenons deux ballons en verre mince, et remplissons-les d'eau rigoureusement privée d'air, ce qui exige qu'on la fasse bouillir dans les ballons minces; faisons-y passer ensuite du gaz bien inflammable; plongeons profondément les cols dans le mercure, afin d'éviter toute communication avec l'air, et plaçons aussitôt ces ballons dans une obscurité complète : ils pourront rester dans cette situation autant de jours qu'on le voudra, sans donner le plus léger dépôt d'hydrure, sans que le gaz perde en rien la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

« Mais retirons un de ces ballons, et plaçons-le à une lumière diffuse, même assez faible, tandis que le second restera dans l'obscurité; au bout de deux heures, l'eau du premier sera devenue entièrement jaune. Cette altération qui commencera par le gaz dissous, s'étendra ensuite aux autres portions, et selon que la lumière sera forte ou faible, il suffira de quelques heures ou il faudra plusieurs jours pour que le gaz ait perdu entièrement la propriété de s'enflammer au contact de l'air. Cependant le gaz du ballon qui est resté plongé dans l'obscurité n'aura rien éprouvé dans cet intervalle, et on pourra le conserver ainsi indéfiniment.

« Si la lumière diffuse était trop faible, et si le flacon dans lequel on expose le gaz était en verre un peu épais, l'expérience pourrait ne pas réussir. Ainsi dans un flacon épais, à la lumière diffuse et sur l'eau privée d'air, j'ai conservé en hiver du gaz inflammable pendant trois mois; mais au mois de mai, la lumière étant devenue plus intense, ce gaz a fini par s'altérer.

« Ces diverses remarques montrent que l'eau privée d'air ne peut, sans le secours de la lumière, altérer le gaz inflammable. L'action de la lumière est à son tour singulièrement favorisée par la présence de l'eau, quoique celle-ci ne paraisse pas tout à fait indispensable à la production du phénomène. On sait depuis longtemps que le gaz inflammable bien sec n'éprouve aucune altération à la lumière diffuse. J'ai d'ailleurs, pendant le mois de juin, conservé plusieurs jours, sous une forte lumière directe dont la durée peut être évaluée à soixante heures, du gaz inflammable *bien sec*, sans qu'il ait subi d'altération. L'intérieur de la cloche se recouvrait cependant d'une légère couche jaune et plus tard le gaz a fini par ne plus brûler, mais il a toujours continué à répandre des vapeurs blanches au contact de l'air, et le soleil n'a pu le purifier entièrement qu'après l'addition d'une petite quantité d'eau. Si, au contraire, on introduit l'eau dès le commencement de l'essai, le gaz peut cesser de brûler au bout de deux ou trois heures; il pourra suffire de huit à dix heures pour qu'il ne donne plus de fumée au contact de l'air; l'influence de l'eau n'est donc point douteuse. Sans la lumière elle ne peut rien, mais sans elle la lumière diffuse ne peut rien à son tour, et la lumière directe n'agit qu'avec difficulté et incomplètement.

« En répétant ces expériences, on doit prendre garde que la couche jaune qui tapisse l'intérieur du ballon ne vienne à préserver le gaz de l'action de la lumière; car, si à cette époque le gaz jouit encore de la propriété de s'enflammer à l'air, et qu'on opère à la lumière diffuse, l'altération pourra bien ne pas continuer. Pour remédier à cet inconvénient, qui empêcherait d'opérer avec sécurité dans la préparation de l'hydrure de phosphore, il est convenable de ne pas remplir entièrement les ballons de gaz, mais d'y laisser un peu d'eau. En les agitant alors de temps à autre, l'eau enlève la couche formée, et une autre se dépose. On évite par là des explosions dont le moindre inconvénient serait d'introduire de l'oxyde de phosphore dans la préparation.

« L'action de l'eau aérée dans l'obscurité mérite aussi d'être remarquée. Comme elle ne peut attaquer que les portions successives du gaz qui se dissolvent, elle agit beaucoup plus lentement que la lumière; peu à peu elle brûle une portion de l'hydrure de phosphore et précipite l'autre. Le gaz phosphure trihydrique ne paraît pas attaqué dans cette circonstance.

« Revenant actuellement sur nos pas, rapprochons des analyses des gaz phosphorés les circonstances qui donnent lieu à la précipitation de l'hydrure de phosphore, et qui sont les mêmes que celles dans lesquelles s'altère le gaz inflammable. La réunion de ces faits nous portera naturellement à penser que, dans ce gaz, l'inflammation spontanée au contact de l'air est due à la présence d'un phosphure hydrique particulier qui, par l'action de la lumière, laisse précipiter de l'hydrure de phosphore. D'après des expériences dues à M. Gay-Lussac, la lumière paraît agir dans beaucoup de cas comme une température de 150 à 155 degrés, et il semble en être à peu près ainsi dans la question qui nous occupe. L'hydrure de phosphore est d'abord précipité par la chaleur, puis, par une chaleur plus forte, le gaz phosphoré tri-hydrique s'altère lui-même.

« On peut encore se demander si l'hydrure de phosphore prend naissance par l'action de la lumière, ou bien s'il était préalablement formé et simplement tenu en suspension, et comme dissous par du gaz phosphure tri-hydrique. Cette dernière hypothèse nous semble inadmissible. Il paraîtrait en effet bizarre qu'un corps solide qui se décompose par la chaleur avant sa volatilisation, pût être ainsi, à la température ordinaire, tenu en suspension par un gaz : et de plus il faudrait supposer que ce même corps qui, dans l'état d'isolement, ne s'enflamme qu'à une température élevée, peut, tenu en suspension, s'enflammer à la température ordinaire. Nous croyons, au contraire, pouvoir admettre que l'hydrure de phosphure n'existe point tout formé dans le gaz inflammable, et qu'il ne prend naissance que par l'action de la lumière. Les considérations suivantes nous semblent, à défaut de preuves directes, donner à cette opinion un grand degré de probabilité.

« L'analyse indiquant toujours un excès notable de phosphore dans le gaz inflammable, il est impossible de supposer que ce corps soit un composé unique et homogène : il dérogerait aux lois simples des rapports chimiques. La faiblesse du précipité produit par la lumière vient à l'appui de cette assertion. Il faut donc que dans le gaz inflammable le gaz phosphure tri-hydrique soit mélangé avec un phosphure moins hydrogéné que lui. Ce phosphure ne pouvant être que le phosphure monohydrique qui est solide, on est conduit à penser que ce doit être le phosphure bihydrique dont la formule atomique est H^2Ph. Ce phosphure qui correspondrait à

l'acide hypo-phosphoreux, serait gazeux et susceptible de s'enflammer au contact de l'air. Soumis à l'action de la lumière, il se décomposerait en phosphore mono-hydrique et en phosphure tri-hydrique. Ce serait donc un composé très peu stable, comme l'oxyde nitrique auquel il correspond.

« Il ne paraît pas facile d'opérer la séparation des gaz bi-hydrique et tri-hydrique qui sont compris dans le gaz inflammable; car ces deux composés doivent avoir la plus grande analogie. On peut cependant se former une idée approchée des quantités respectives de ces gaz qui entrent dans le gaz inflammable, en admettant que celui-ci donne $\frac{2}{30}$ de son poids d'hydrure de phosphure. Il doit contenir environ $\frac{1}{15}$ de son poids de gaz bi-hydrique, proportion qui varie toutefois suivant la température à laquelle le gaz a été formé. »

Le Verrier concluait en admettant que l'hydrogène est susceptible de former avec le phosphore les combinaisons suivantes :

« 1° Un hydrure solide dont la composition est PhH » (en réalité c'est Ph^2H);

« 2° Un gaz altérable à la lumière, spontanément inflammable au contact de « l'air, et qui n'a pu encore être isolé : sa formule atomique est PhH^2;

« 3° Un gaz inaltérable à la lumière non inflammable au contact de l'air, et « dont la formule est PhH^3;

« 4° Enfin, d'après Henri Rose, le phosphure de plomb cristallisé donne par la « chaleur un gaz pentahydrique dont la formule est PhH^5. » (?)

On voit combien l'illustre astronome avait approfondi la question si difficile de la véritable nature des hydrogènes phosphorés et combien il avait approché de la solution. Il ne manquait plus à ce travail que d'isoler le corps PhH^2 que Le Verrier avait annoncé comme déterminant l'inflammabilité spontanée de l'hydrogène phosphoré et comme étant altérable à la lumière. Cette découverte était réservée à M. Paul Thenard.

Expériences de M. Paul Thenard (*Annales de chimie et de physique*, année 1845, 3e série, t. XIV, p. 1). — M. Paul Thenard reprit d'abord les expériences de ses prédécesseurs en faisant usage d'un gaz dans un état de composition si ce n'est tout à fait constant, au moins complètement purgé de vapeurs de phosphore. Il se servait pour cela du phosphure de calcium, dont il fit en même temps une étude particulière. Ce corps bien pur, étant traité par l'eau, donnait l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable. Le gaz ainsi obtenu fut soumis aux expériences suivantes :

I. — « On prit un demi-litre environ de gaz spontanément inflammable bien sec; une partie fut immédiatement employée à doser l'hydrogène libre qu'il contenait; l'autre fut mise au soleil et abandonnée plusieurs jours. (C'était pendant l'été au mois de juillet, par un temps magnifique.)

« Au bout de quelques jours, la cloche fut tapissée d'une matière jaune, très adhérente aux parois et demi-transparente à cause du peu d'épaisseur de la cloche.

« Une petite partie de gaz fut mise dans une éprouvette dont le verre était bien

net ; celle-ci ne fut plus tapissée de matière jaune ; le gaz fut essayé ; il n'était plus spontanément inflammable, et la quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié.

II. — « Dans 250 centimètres cubes de gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, bien sec, on fit passer un centimètre cube de gaz chlorhydrique : aussitôt, il y eut un dépôt de matière jaune, et le gaz devint non spontanément inflammable. La quantité d'hydrogène libre n'avait pas varié. Le volume du gaz était resté sensiblement le même ; peut-être était-il un peu augmenté.

Quand, au lieu de gaz spontanément inflammable, on employait du gaz non spontanément inflammable, il n'y avait aucune variation dans le volume, ni aucun dépôt de matière jaune.

« Du reste, après le traitement, les deux gaz se ressemblaient tout à fait, ils avaient les mêmes propriétés....

III. — « Dans de l'acide chlorhydrique liquide, on a fait passer du gaz spontanément inflammable ; il y a eu production instantanée de matière jaune qu'on a recueillie, et le gaz n'était plus spontanément inflammable....

IV. — « On a fait passer un centième de gaz bien spontanément inflammable dans du gaz qui ne l'était pas et qui provenait soit de l'acide phosphoreux, soit de l'abandon du gaz spontanément inflammable à la lumière solaire ou de son traitement par l'acide chlorhydrique ; aussitôt le gaz devenait spontanément inflammable. »

Tous ces phénomènes semblaient, contrairement à la théorie de l'isomérie de Henri Rose (et conformément à celle de Le Verrier), s'expliquer en admettant « que le gaz spontanément inflammable était absolument le même que celui qui ne l'était pas, à cela près qu'il contenait une très petite quantité d'un gaz particulier, intermédiaire entre le phosphure solide et l'hydrogène phosphoré non spontanément inflammable. Mais pourquoi ce gaz intermédiaire était-il là en si petite quantité ? Comment s'y trouvait-il ? quand prenait-il naissance ? Pourquoi n'était-il pas en proportion définie, et semblait-il se séparer de toutes les lois générales de la chimie ?

« L'expérience avait appris que un centième de gaz spontanément inflammable suffisait pour communiquer cette propriété à celui qui ne l'était pas. Examinant ensuite les résidus de la préparation des gaz spontanément et non spontanément inflammable, au moyen du phosphure de calcium et de l'eau pour le premier, du phosphure de calcium et de l'acide chlorhydrique pour le second, on retrouva une grande quantité de phosphure solide. Ce corps (découvert antérieurement par Le Verrier), si intimement lié à la cause de l'inflammabilité, ne se formait donc plus en quantités presque microscopiques : il se produisait au contraire en abondance. »

C'est d'après ces remarques que M. Paul Thenard fut conduit à rechercher toutes les circonstances qui se rattachent à la composition et à la décomposition du phosphure de calcium.

Il résultait de ses analyses que le phosphure de calcium aurait pour formule :

$$2(PhO^5,2CaO) + 5Ca^2Ph.$$

Il en résultait également que ce corps, traité par l'acide chlorhydrique, se divise en deux parties : pour 3 équivalents de l'hydrure gazeux PhH^3, il donne un équivalent d'hydrure solide Ph^2H.

Ces nouvelles expériences le conduisirent à prévoir l'existence d'un phosphure intermédiaire entre le phosphure gazeux et le phosphure solide et produisant l'inflammabilité.

« Il est à remarquer en effet que le phosphure solide, ajouté au phosphure gazeux qui se dégage lorsqu'on traite le phosphure de chaux par l'acide chlorhydrique, donnerait un corps intermédiaire, de composition simple, dans lequel l'hydrogène remplacerait le calcium dans le phosphure de calcium. Une multitude de substances... décomposeraient ce corps par de simples effets de contact, de même qu'ils précipitent instantanément du phosphure solide quand on les met dans du gaz spontanément inflammable et lui font perdre cette propriété.

« ... Quel est l'état probable de ce nouveau corps? S'il était gazeux, il paraît certain que (lorsqu'on décompose le phosphure de calcium par l'eau) il s'en produirait de grandes quantités, surtout au commencement de l'expérience; son abondance serait alors accusée par le dépôt d'une grande quantité de matière jaune. S'il était solide, il semblerait trop peu volatil à la température de l'expérience pour être dissous et entraîné par le gaz et lui communiquer des propriétés si singulières. Mais liquide, il remplirait toutes les conditions; sa tension lui permettrait d'être entraîné par un courant de gaz ; cependant il resterait, pour la plus grande partie, exposé à l'action décomposante de l'eau, de la chaux, du phosphure de calcium lui-même.

« Si j'ajoute, continue M. Paul Thenard, qu'en projetant peu à peu dans de l'acide chlorhydrique très faible du phosphure de calcium, il se déposait quelquefois une matière poisseuse qui, par le contact de l'air, prenait feu tout à coup, et qui ne pouvait être que du phosphure d'hydrogène, l'admission d'un phosphure intermédiaire et liquide ne paraîtra plus dénuée de fondement; je devais tenter de le produire et déterminer les meilleures conditions de sa formation.

« Il est évident que le choix d'un lieu obscur devait être favorable; je devais ensuite rechercher le point où le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable était doué de cette propriété au plus haut degré, afin d'en retirer le nouveau phosphore.

« Pour cela, je préparai du gaz spontanément inflammable, en chauffant l'appareil producteur à divers degrés : 20° et 100°, 40° et 80°, 60° et 70°, et me mettant d'ailleurs pour chaque changement de température dans des conditions de production tout à fait identiques; puis je déterminai la quantité minimum de gaz qu'il fallait dans chaque cas pour rendre spontanément inflammable un même volume de gaz hydrogène libre. C'est ainsi que je trouvai qu'entre 60 et 70 degrés le gaz possédait cette propriété au plus haut point.

« Je dois dire que dans une de ces expériences, ayant perdu de vue l'appareil pendant un instant, j'aperçus à mon retour un liquide incolore déposé en petites gouttelettes sur la paroi intérieure du tube à dégagement. Ce liquide réfractait si

vivement la lumière qu'il attira mon attention; bientôt je le vis devenir jaune, puis opaque, et finir par faire place à du phosphure solide : c'était le phosphure d'hydrogène que je cherchais. »

Cette découverte expliquait tout l'ensemble des phénomènes décrits jusqu'ici : d'ailleurs la moindre quantité de phosphure liquide introduit dans un gaz non spontanément inflammable lui communiquait l'inflammabilité.

Nous arrivons ainsi à examiner en détail les propriétés et la préparation du phosphure d'hydrogène liquide.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ LIQUIDE

PhH^2 : même formule PH^2 en notation atomique.

C'est ce corps qui a été découvert en 1845 par M. Paul Thenard, et qui communique dans certaines circonstances à l'hydrogène phosphoré gazeux la propriété d'être spontanément inflammable à l'air.

Propriétés. — L'hydrogène phosphoré PhH^2 est liquide, incolore et transparent ; il ne se congèle pas à — 20°. Il paraît se volatiliser, mais en se décomposant, à 30° ou 40° au-dessus de zéro.

Son pouvoir réfringent est considérable. Il est tout à fait insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'essence de térébenthine le dissolvent, mais bientôt le décomposent.

M. Croullebois a cherché à déterminer la densité de vapeur de ce corps [1] en en faisant passer un poids connu dans le vide barométrique et mesurant la pression produite. Il est arrivé ainsi au nombre 2,4 qui correspondrait à la formule PhH^2 $=2$ volumes (le nombre théorique est 2,28). La méthode suivie dans ces expériences a été l'objet de diverses critiques de la part de M. Henri Sainte-Claire Deville. Mais le sens général du résultat obtenu ne nous paraît guère contestable.

La propriété chimique la plus remarquable de l'hydrogène phosphoré liquide est sa transformation très facile en hydrogène phosphoré gazeux et hydrogène phosphoré solide :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

Cette décomposition s'effectue rapidement à la lumière solaire. Elle se produit dans un grand nombre d'autres circonstances et sous l'influence de corps très différents : l'acide chlorhydrique, l'acide iodhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, diverses matières pulvérulentes. Ces corps n'agissent en général que par leur présence, et sous ce rapport l'hydrogène phosphoré liquide pourrait être comparé

1. M. Croullebois, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, t. LXXVIII, p. 496 et 805.
M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1874, t. LXXVIII, p. 534.

à l'eau oxygénée. C'est ainsi que, d'après M. Paul Thenard, un centimètre cube d'acide chlorhydrique gazeux décomposerait instantanément une quantité indéfinie d'hydrogène phosphoré liquide. Les chlorures volatils produisent le même effet, mais souvent ils absorbent l'hydrogène phosphoré gazeux produit.

Dans la décomposition à la lumière, la réaction, qui n'est d'abord pas très vive, s'accélère singulièrement dès que le phosphure liquide étant saturé de phosphure solide, celui-ci commence à se déposer à l'état pulvérulent.

L'hydrogène phosphoré liquide est l'un des corps les plus inflammables que l'on connaisse. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une flamme des plus éclatantes.

D'après M. Paul Thenard, la propriété qu'a l'hydrogène phosphoré liquide d'être spontanément inflammable à l'air doit être due à sa faible décomposition en phosphure solide et phosphure gazeux : ce serait l'élévation de température produite par cette décomposition qui déterminerait la combustion. En effet, quand, dans de l'hydrogène phosphoré gazeux spontanément inflammable, on fait passer une petite quantité d'air dilué dans beaucoup d'acide carbonique, il y a subitement précipité de matière jaune, le gaz devient non spontanément inflammable, et l'on retrouve la même quantité d'oxygène qu'on avait introduite dans la cloche. Or l'expérience directe démontre que l'acide carbonique est tout à fait passif dans cette réaction ; il ne sert que de réfrigérant.

La plus faible quantité d'hydrogène phosphoré liquide mêlé à de l'hydrogène phosphoré gazeux suffit pour le rendre spontanément inflammable : un gramme pour plus de cinq cents grammes. Cette propriété s'étend à tous les gaz combustibles ; en mêlant un peu d'hydrogène phosphoré liquide à de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du cyanogène, du gaz oléfiant, ces gaz deviennent spontanément inflammables au contact de l'air. Le phosphure liquide brûle seul d'abord et développe en brûlant assez de chaleur pour que les gaz combustibles avec lesquels il est mêlé puissent eux-mêmes s'enflammer au contact de l'air.

Analyse. — M. Paul Thenard n'a pas pu doser les deux éléments de l'hydrogène phosphoré liquide par l'analyse élémentaire : il a toujours été arrêté par les réactions violentes et la difficulté de conserver des tubes renfermant ce corps.

Dans cet embarras, il s'est assuré d'abord que dans la décomposition du phosphure liquide, le gaz dégagé est de l'hydrogène phosphoré pur, complètement absorbable et la matière jaune du phosphure solide.

Après cette expérience préliminaire, il a brisé dans une cloche graduée pleine de mercure, une petite ampoule contenant un poids connu de phosphure liquide. Au bout de huit jours, sous l'influence des rayons solaires, et en élevant de temps à autre la température à 100°, on a obtenu un gaz dont le volume n'augmentait pas ; on l'a mesuré et essayé : il était non spontanément inflammable et complètement absorbable par les réactifs appropriés. Du volume, on a passé au poids : par différence, on a eu le poids de phosphure solide.

On a trouvé ainsi que 100 parties de phosphure liquide donnent 61,8 de phosphure gazeux, ce qui conduit à la formule indiquée plus haut :

$$5PhH^2 = 3PhH^3 + Ph^2H.$$

Préparation. — Nous avons examiné tout à l'heure en détail comment a été faite la découverte de l'hydrogène phosphoré liquide. M. Paul Thenard est arrivé à le préparer en décomposant *par l'eau le phosphure de calcium* et en recueillant dans un récipient convenablement refroidi les gaz qui se dégagent : le liquide entraîné se trouve ainsi arrêté.

I. — Le *phosphure de calcium* s'obtient en faisant passer du phosphore en vapeur sur de la chaux portée au rouge. L'expérience peut se faire dans un simple tube chauffé comme l'indique la figure ci-dessous ; on chauffe d'abord la chaux, puis on détermine la volatilisation du phosphore : on retire le produit de la réaction après complet refroidissement et en évitant soigneusement de le mettre en contact avec l'eau.

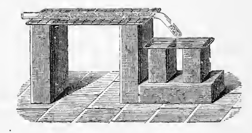


Fig. 116.

Lorsqu'on veut préparer une quantité considérable de ce produit, on se sert d'un grand creuset en terre au fond duquel on place un petit creuset de porcelaine contenant du phosphore et recouvert d'une grille de terre sur laquelle sont entassés des fragments de chaux vive : on peut par exemple prendre des bâtons de craie qui ont été soumis à une calcination préalable au rouge blanc. Le grand creuset est posé dans un fourneau à double grille au moyen duquel on peut d'abord chauffer au rouge toute la masse de chaux et vaporiser le phosphore en approchant quelques charbons de la partie inférieure du creuset.

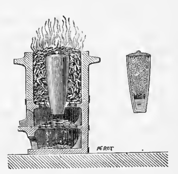


Fig. 117.

M. Paul Thenard employait un creuset de terre dont le fond était percé d'un trou de un à deux centimètres de diamètre, et il plaçait en dessous un petit ballon

de 250 centimètres cubes environ dans lequel il mettait le phosphore et dont le col venait s'engager dans le fond du creuset : on joignait ces deux parties avec du lut[1].

On obtient ainsi un mélange de phosphure de calcium et de phosphate de chaux qui, d'après M. Paul Thenard, correspondrait à la formule :

$$5Ca^2Ph + 2(PhO^5, 2\,CaO)\,;$$

mais c'est le phosphure de calcium contenu dans ce mélange qui seul a un rôle actif dans la préparation des hydrogènes phosphorés.

II. — Pour préparer l'hydrogène phosphoré liquide, on prend un flacon à trois tubulures rempli aux trois quarts d'eau, et monté comme l'indique la figure ci-dessous : il communique d'un côté avec un tube à ampoules entouré d'un mélange réfrigérant, de l'autre avec un tube de sûreté plongeant dans un verre rempli d'eau ; on le place dans un bain-marie dont l'eau peut être chauffée à volonté. Lorsque la température est de 60° environ, on introduit quelques morceaux de phosphure de calcium par le tube droit qui pénètre au centre du flacon et qui doit avoir un diamètre suffisamment grand : il se produit du gaz qui brûle et chasse l'air par le tube de sûreté correspondant à la troisième tubulure du flacon.

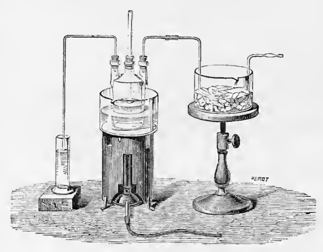


Fig. 118.

Alors on débouche le tube à ampoules : le gaz prend son écoulement par cette partie de l'appareil et l'on verse successivement de 30 à 40 grammes de phosphure de calcium : dès les premiers instants, l'on aperçoit des gouttes d'un liquide oléagineux qui se condense dans la partie du tube la plus rapprochée du flacon.

« Au bout de 15 à 20 minutes, on peut mettre fin à l'expérience si elle ne finit pas d'elle-même; car, en même temps qu'il se condense du phosphure liquide

1. Le lut le plus convenable est formé de trois parties de terre à four finement tamisée et une partie de massicot, mélangés avec de l'eau salée, de manière à avoir une pâte molle.

dans le tube, il se condense aussi de l'eau qui souvent vient l'obstruer; alors on effile la partie étranglée la plus rapprochée de l'extrémité ouverte du tube, puis on sépare ce dernier du flacon, et l'on tient bouchée avec le doigt l'ouverture qui devient libre. Pour éviter de se brûler, on entoure l'index gauche d'une double enveloppe de caoutchouc : c'est le seul moment de l'opération où le préparateur puisse redouter un accident qui d'ailleurs ne serait jamais bien grave; il faut éviter toute autre fermeture, elle ne permettrait pas au gaz de se dégager, et il pourrait y avoir projection de liquide. Le tube étant sorti du mélange réfrigérant, on l'échauffe doucement avec la main, de manière à fondre la glace qui s'y est formée; on incline légèrement la main gauche vers le bas, puis on replonge le tube dans le mélange réfrigérant; l'eau se congèle, et l'on fait couler le phosphure liquide usque dans la partie du tube qui vient d'être effilée; alors on effile le tube au second étranglement, et le phosphure liquide se trouve ainsi renfermé dans un tube fermé par les deux bouts. Une opération bien conduite donne jusqu'à *deux grammes* de produit. »

M. Hofmann a proposé, pour condenser l'hydrogène phosphoré liquide, l'emploi d'un tube en U formé de verre épais, ayant 3 ou 4 millimètres de diamètre et muni à ses deux extrémités (que l'on recourbe) de robinets de verre. On place ce tube dans un mélange réfrigérant formé de glace et de sel marin : on le met en rapport avec un flacon tubulé contenant de l'eau et où l'on introduit graduellement de 30 à 50 grammes de phosphure de calcium récemment préparé. Le gaz se dégage : l'hydrogène phosphoré liquide se condense dans le tube en U. Quand la décomposition du phosphure de calcium est complète, on fait arriver dans le tube en U un courant d'acide carbonique sec.

Cette préparation est assez délicate, quelle que soit la manière d'opérer, et elle doit toujours être faite dans l'obscurité. On s'éclaire seulement par un léger bec de gaz : il faut même préserver l'appareil par un écran. S'il arrivait sur l'appareil un rayon de soleil, on risquerait de le voir brusquement éclater.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ SOLIDE

Ph^2H : même formule P^2H en notation atomique.

Ce corps a été découvert par Le Verrier dans les expériences de chimie qui l'ont occupé avant qu'il s'adonnât à l'astronomie. Il se produit par la décomposition du gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable, ou en d'autres termes de l'hydrure liquide PhH^2 auquel est due cette inflammabilité spontanée.

Le Verrier lui attribuait la formule PhH. D'après M. Paul Thenard, sa composition correspond à Ph^2H.

Propriétés. — L'hydrogène phosphoré solide est jaune, doué d'une faible

odeur de phosphore. Il est insoluble dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout dans l'hydrogène phosphoré liquide PhH^2. Il devient rouge ou au moins orangé lorsqu'il reste exposé à l'action directe du soleil.

Chauffé à l'abri de l'oxygène, il peut supporter une température de 175°(?) sans se décomposer; une chaleur plus forte le décompose et donne du phosphore et de l'hydrogène. D'après M. Paul Thenard, dans cette calcination, le produit passe d'abord au rouge orangé : en élevant la température, il distille ensuite du phosphore et la couleur devient d'un gris noirâtre; enfin en continuant à chauffer, toute la matière disparaît (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XIV).

Il ne s'enflamme à l'air que vers 160° : il ne luit point dans l'obscurité. Laissé dans l'eau, il la décompose peu à peu sous l'influence de la lumière solaire : il se transforme alors en acide phosphorique et il y a dégagement d'hydrogène.

L'hydrogène phosphoré solide, traité par la potasse caustique en dissolution dans l'alcool, se dissout en dégageant de l'hydrogène phosphoré, mêlé d'un peu d'hydrogène, et il reste une liqueur rouge qui se maintient quelque temps sans s'altérer : cependant, au bout de quelques heures, elle se décolore et donne de l'hydrogène presque pur et un hypophosphite. La chaleur produit immédiatement le même résultat. Cette liqueur rouge, traitée par l'eau, précipite en jaune sale; par un acide, le précipité est jaune serin : M. Paul Thenard regarde ce précipité comme étant l'hydrate d'oxyde de phosphore décrit par Le Verrier.

Avec les corps oxydants, l'hydrogène phosphoré solide produit, comme on pouvait s'y attendre, de très vives réactions. Il s'enflamme, quand il est sec, au contact de l'acide azotique concentré. Il détone par le choc avec le chlorate de potasse et même avec l'oxyde d'argent. En mêlant plusieurs centigrammes de phosphure solide à l'oxyde de cuivre, on a quelquefois par la chaleur des explosions épouvantables qui sont, relativement aux quantités de matières employées, bien au-dessus de tout ce qu'on peut imaginer. Aussi il ne faut jamais analyser ce corps par l'oxyde de cuivre sans avoir soin de mettre l'oxyde d'un côté, le phosphure de l'autre.

Le chlore décompose instantanément l'hydrogène phosphoré solide.

Avec les dissolutions des sels d'argent et de cuivre, il y a réduction : ainsi, avec le sulfate de cuivre, il se forme un précipité noir de phosphure de cuivre mêlé de cuivre métallique.

Thermochimie de l'hydrogène phosphoré solide. (M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXXXVII, p. 211, et tome LXXXIX, p. 707). — Au contact du brome et de l'eau, l'hydrogène phosphoré solide se détruit selon la réaction :

$$Ph^2H + 11Br + 10HO = 2PhO^5 + 11HBr.$$

M. Ogier a pu ainsi calculer la formation thermique de l'hydrogène phosphoré solide. Il a trouvé que :

$$Ph^2 + H = Ph^2H \textit{ solide} \text{ dégage } 17\,700 \text{ calories.}$$

Analyse. — L'analyse de l'hydrogène phosphoré solide avait été faite par Le Verrier d'une manière complète en déterminant la proportion des deux éléments, mais il en avait conclu la formule PhH. M. Paul Thenard est arrivé à la formule Ph^2H à la suite des analyses suivantes.

I. — Pour doser le phosphore, on traite un poids connu de la substance par l'acide azotique : on évapore dans un creuset de platine contenant une quantité connue d'oxyde de plomb bien pur pris en excès; on calcine et on pèse. L'augmentation de poids donne l'acide phosphorique : on en déduit le phosphore.

II. — Pour doser l'hydrogène, on chauffe un poids connu de la substance avec du cuivre très divisé à une température inférieure au rouge : le métal s'empare du phosphore : l'hydrogène se dégage. Comme sa proportion est seulement de 1 1/2 pour 100, il convient de doser ce gaz en volume pour augmenter la précision de l'analyse; il convient aussi de prendre une grande quantité de substance, 3 grammes par exemple.

III. — M. Paul Thenard a contrôlé les déterminations de ce genre en chauffant le phosphure solide avec un poids connu de bichromate de potasse en présence d'une dissolution d'acide chlorhydrique. Il se dégage du chlore qu'on recueille dans une dissolution d'acide sulfureux : l'acide sulfurique produit est dosé à l'état de sulfate de baryte. Si l'on compare le résultat obtenu avec celui que donnerait l'expérience à blanc, faite sans phosphure d'hydrogène, on en déduira par le calcul le poids de chlore sur lequel a réagi la substance : on trouve ainsi que 1 équivalent du phosphure solide en présence de l'eau réagit sur 11 équivalents de chlore, ce qui est d'accord avec la formule Ph^2H.

Différents modes de production. — L'hydrogène phosphoré solide résulte presque toujours de la décomposition de l'hydrure liquide opérée sous différentes influences conformément à la réaction fondamentale :

$$5\,PhH^2 = 3\,PhH^3 + Ph^2H;$$

1. — L'hydrogène phosphoré solide Ph^2H a été obtenu par Le Verrier en exposant à la lumière l'hydrogène phosphoré spontanément inflammable (*Annales de chimie et de physique*, année 1835, 2[e] série, tome LX, page 174).

Il opérait de la manière suivante.

L'hydrogène phosphoré spontanément inflammable était préparé en employant une bouillie de chaux assez chargée de phosphore et en n'élevant la température du mélange qu'au plus bas degré auquel la réaction peut avoir lieu. Le gaz était recueilli avec de l'eau bouillie et encore chaude, dans des ballons en verre mince qu'on abandonnait ensuite, le col plongé dans l'eau, à une lumière diffuse un peu intense. « Lorsque le dépôt jaune qui se forme cesse d'augmenter, et que le gaz a perdu la propriété de s'enflammer au contact de l'air, on recueille la couche qui tapisse l'intérieur des ballons. Dans le cas où l'eau employée aurait retenu un peu d'air, il faudrait laver la matière par décantation pour la priver d'une petite quantité d'acide qui se serait formée.

« Pour procéder à la dessiccation, on commence par se débarrasser de la majeure partie de l'eau en employant la décantation; le reste ne peut être chassé que par évaporation, le filtre rendant impure une matière floconneuse qu'on n'a jamais qu'en petite quantité. Enfin, dans cette évaporation, on ne doit pas dépasser la

température de 50°, car lorsqu'on fait bouillir dans l'eau pendant longtemps l'hydrure de phosphore non encore desséché, il finit par se transformer en une poudre pesante qui paraît être de l'oxyde de phosphore.

« Quand l'hydrure de phosphore n'a point été séché, et qu'on l'expose dans l'eau parfaitement privée d'air à la lumière du soleil, il disparaît peu à peu, l'eau devient acide et il se dégage de l'hydrogène qu'on peut aisément recueillir. Ce gaz provient non seulement de l'hydrure décomposé, mais encore de l'eau dont l'oxygène a servi à acidifier le phosphore. Si donc on voulait préparer l'hydrure de phosphore en soumettant le gaz inflammable à la lumière directe du soleil, il faudrait retirer les ballons en temps convenable; car la couche jaune, qui se dépose d'abord rapidement, aurait entièrement disparu après quatre ou cinq jours de soleil. »

II. — D'après Le Verrier, on obtiendrait encore l'hydrogène phosphoré solide en faisant arriver lentement dans des cloches remplies d'hydrogène phosphoré gazeux un mélange de chlore et d'acide carbonique : ce dernier gaz est employé seulement pour étendre le chlore et rendre son action moins énergique. « Seulement le corps ainsi produit est si divisé qu'il est à peine possible de le recueillir. Pour pouvoir le rassembler il faut employer du chlore plus concentré, et alors la haute chaleur dégagée par chaque bulle met à nu du phosphore et, si les gaz sont humides, de l'oxyde du phosphore. Celui-ci, quand on veut faire l'analyse par le cuivre, laisse sur le verre de grandes taches rouges. L'hydrure, desséché sur du papier, ne peut alors supporter une température de 40° à 50° sans s'enflammer. »

III. — On peut faire arriver dans de l'acide chlorhydrique le gaz hydrogène phosphoré spontanément inflammable; ce procédé paraît être le plus pratique pour obtenir l'hydrogène phosphoré solide bien pur.

IV. — Le même corps s'obtient en traitant le phosphure de calcium par l'eau ou l'acide chlorhydrique : c'est, comme nous allons le voir, le procédé le plus souvent suivi pour sa préparation.

V. — D'après M. Rüdorff, l'hydrogène phosphoré solide se produirait encore dans la décomposition de l'iodure de phosphore par l'eau (M. Rüdorff, *Annales de Poggendorff*, tome CXXVIII, page 463). Mais, d'après M. Hittorf, ce serait du phosphore amorphe qui se formerait dans cette réaction (M. Hittorf, *Annales de Poggendorff*, année 1865, t. CXXVI, § 3) ; d'après M. Gautier, un corps contenant du phosphore, de l'hydrogène et de l'oxygène (M. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, tome LXVI, pages 49 et 175).

Préparation. — Le procédé le plus simple pour obtenir des quantités notables de phosphure d'hydrogène solide consiste à traiter à chaud du phosphure de calcium par l'acide chlorhydrique concentré, en se mettant à l'abri du contact de l'air. Quand il ne se dégage plus de gaz, on lave la matière insoluble qui est restée dans le matras, et on la dessèche dans le vide. (M. Paul Thenard, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XIV.)

En traitant au bout de 24 heures les résidus de la préparation de l'hydrogène

phosphoré spontanément inflammable, on a un corps vert qui a les mêmes propriétés que le phosphure solide jaune qui vient d'être décrit. Sa composition est sensiblement la même : il paraît seulement, d'après M. Paul Thenard, contenir un peu d'oxyde de phosphore.

Quand on veut avoir du phosphure d'hydrogène solide bien pur, le procédé le meilleur consiste à faire arriver dans de l'acide chlorhydrique du gaz spontanément inflammable. Il faut seulement se mettre en garde contre l'obstruction du tube qui amène le gaz.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX HYDROGÈNES PHOSPHORÉS.

Gengembre, *Annales de Crell*, année 1789, t. I, p. 450.

Houton-Labillardière, *Annales de chimie et de physique*, année 1817, t. VI, p. 304, et *Journal de pharmacie*, t. III, p. 454.

Vauquelin. *Annales de chimie et de physique*, t. XXV, p. 401.

M. Dumas, *Annales de chimie et de physique*, année 1826, 2e série, t. XXXI, p. 113.

Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, t. VI, p. 199; t. VIII, p. 191; t. XIV, p. 183; t. XXIV, p. 109 et 295; t. XXXII, p. 467 ; t. XLVI, p. 633.

Graham, *Philosophical Magazine*, t. V, p. 401, et *Journal für praktische Chemie*, t. III, p. 401.

Le Verrier, *Annales de chimie et de physique*, année 1835, 2e série, t. LX, p. 174.

M. Paul Thenard, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XVIII, p. 252 et 914; t. XIX, p. 313; *Annales de chimie et de physique*, année 1845, 3e série, t. XIV.

M. Schwarz, *Dingler's Polytechnisches Journal*, t. XCI, p. 396, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, tome XII, page 43.

M. Landolt, *Répertoire de Chimie pure*, année 1861, p. 246.

M. Brœssler, *Bulletin de la Société chimique*, janvier 1882, p. 51.

M. Boettger, *Annales de Poggendorff*, t. CI, p. 453.

Combinaisons de l'hydrogène phosphoré gazeux avec les hydracides : M. Bineau, *Annales de chimie et de physique*, t. LXVIII, p. 430.

M. Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLV, p. 269.

M. Hofmann, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1871, t. IV, p. 200; année 1873, t. VI, p. 286 ; *Bulletin de la Société chimique de Paris*, année 1871, t. XV, p. 175, et année 1870, t. XX, p. 165.

M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 27 octobre 1879, et *Bulletin de la Société*, t. XXXII, p. 483.

Absorbants de l'hydrogène phosphoré : M. Riban, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1879, t. LXXXVIII, p. 581.

Recherches thermochimiques : M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1878, t. LXXXVII, p. 210, et année 1879, tome LXXXIX; *Bulletin de la Société chimique*, année 1879, t. XXXII, p. 296 et 484.

Densité de vapeur de l'hydrogène phosphoré liquide : M. Croullebois, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1874, t. LXXVIII, p. 496 et 805.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC

LES MÉTALLOÏDES DE LA FAMILLE DU CHLORE

Le phosphore se combine facilement avec le fluor, le chlore, le brome et l'iode. Il donne des composés appartenant aux types PhX^5, PhX^3, et par exception PhX^2 : ils correspondent par conséquent à l'acide phosphoreux et à l'acide phosphorique.

Ainsi, on connaît :

	»	»	PhI^2
$PhFl^3$	$PhCl^3$	$PhBr^3$	PhI^3
$PhFl^5$	$PhCl^5$	$PhBr^5$	PhI^5 (?).

On a obtenu en outre un assez grand nombre de composés mixtes, chlorobromures, chloroiodures, bromoiodures de phosphore; la plupart rentrent dans les types précédents ; quelques-uns sont plus complexes et ont été considérés comme des composés de second ordre.

Enfin, l'oxygène et le soufre peuvent eux-mêmes s'associer en diverses proportions aux trichlorure et tribromure de phosphore et donner des corps tels que :

$PhCl^3O^2$ chloroxyde de phosphore,
$PhCl^3S^2$ chlorosulfure de phosphore.

Les données thermiques relatives aux combinaisons du phosphore avec les corps halogènes sont les suivantes[1] :

»		»		$Ph + I^2$ gaz. $= PhI^2$ sol.	+ 20 680 cal.
$Ph + Cl^3$ gaz. $= PhCl^3$ liq..	+ 75 800 cal.	$Ph + Br^3$ gaz. $= PhBr^3$ liq.	+ 54 600 cal.	$Ph + I^3$ gaz. $= PhI^3$ sol.	+ 27 100
$Ph + Cl^5$ gaz. $= PhCl^5$ sol..	+ 107 800	$Ph + Br^5$ gaz. $= PhBr^5$ sol.	+ 85 000		
$PhCl^3 + Cl^2 = PhCl^5$ sol...	+ 32 000	$PhBr^3 + Br^2$ gaz $= PhBr^5$ sol.	+ 28 400		
$Ph + Cl^3 + O^2 = PhCl^3O^2$ liq.	+ 142 400	$Ph + Br^3 + O^2 = PhBr^3O^2$ sol.	+ 120 000		
$PhCl^3 + O^2 = PhCl^3O^2$ liq..	+ 66 600	$PhBr^3 + O^2 = PhBr^3O^2$ sol.	+ 65 400		

Ces nombres expriment d'une manière numérique l'affinité décroissante du phosphore pour les différents métalloïdes de la famille du chlore, depuis le chlore jusqu'à l'iode. On peut remarquer que l'addition de nouveaux équivalents de brome et de chlore au tribromure et au trichlorure est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable (28 400 calories et 32 000 calories) et de même ordre de grandeur dans les deux cas. De même, la fixation de O^2 sur $PhBr^3$ et $PhCl^3$ donne lieu à des effets thermiques presque égaux (65 400 calories et 66 600 calories). Rien de semblable n'a lieu avec les composés iodés : les additions successives d'iode ne produisent que des dégagements de chaleur sensiblement nuls.

1. M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1878, tome LXXXVI, page 860 ; M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 10 janvier 1881, page 83.

Ces données thermiques, rapprochées de la quantité de chaleur dégagée par l'union du phosphore avec l'oxygène ($Ph+O^5=181\,900$ cal.), expliquent très nettement le déplacement du chlore, du brome et de l'iode dans ces différents corps par l'oxygène sec à une température plus ou moins élevée, car cette réaction ne peut avoir lieu qu'avec dégagement de chaleur.

Les trichlorure, tribromure et triiodure de phosphore appartiennent au même type que les composés analogues de l'arsenic, de l'antimoine et même de l'azote. Leurs analogies sont des plus marquées : ces corps offrent des états physiques semblables : ils sont décomposés par l'eau de la même manière en donnant un hydracide et un composé oxygéné ; enfin leur mode de condensation est le même :

$$PhCl^3 = 4 \text{ vol} \quad PhAs^3 = 4 \text{ vol} \quad SbCl^3 = 4 \text{ vol.}$$

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE FLUOR

Il paraît exister deux combinaisons du phosphore avec le fluor :
Un trifluorure $PhFl^3$;
Un pentafluorure $PhFl^5$.

TRIFLUORURE

$PhFl^3$: même formule en notation atomique.

C'est un liquide incolore, fumant à l'air et volatil : sa température d'ébullition paraît être de 60° (M. Macivor).

Il est combustible.

L'eau le décompose en acide phosphoreux et acide fluorhydrique.

On l'obtient en distillant dans un vase de platine un mélange de phosphore et de fluorure de plomb ou de mercure : le vase de platine est fortement attaqué par le phosphore (M. Dumas, *Annales de chimie et de physique*, 2e série, tome XXXI, page 435).

M. Macivor le prépare en traitant le trichlorure ou le tribromure de phosphore par du fluorure d'arsenic (M. Macivor, *Bulletin de la Société chimique*, année 1876, tome XXV, page 548).

PENTAFLUORURE

$PhFl^5$: même formule en notation atomique.

D'après M. Thorpe, le pentafluorure de phosphore se produit en mettant en présence le trifluorure d'arsenic et le perchlorure de phosphore ; l'action est très vive :

$$5PhCl^5 + 5AsFl^3 = 5PhFl^5 + 5AsCl^3.$$

(*Proceedings of the Royal Society*, tome XXV, page 122, et *Bulletin de la Société chimique*, juillet 1876, tome XXV, page 548.)

Ce pentafluorure de phosphore est un gaz incolore d'une odeur extrêmement irritante, qui fume très fortement à l'air et qui est immédiatement détruit par l'eau. Il ne se liquéfie point sous une pression de 12 atmosphères à la température de 7°.

Il n'est point inflammable. Il ne s'altère pas quand on fait passer des étincelles électriques dans le gaz soit pur, soit mêlé à l'oxygène ou à l'hydrogène. Avec l'ammoniac sec, il donne un composé solide ($2PhFl^5$, $5AzH^3$) qui est complètement soluble dans l'eau.

La densité de ce gaz, par rapport à l'air, est à peu près 4,5.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE CHLORE

Le phosphore s'unit au chlore en deux proportions pour former :

Le protochlorure $PhCl^3$, liquide à la température ordinaire.

Le perchlorure $PhCl^5$, solide à la température ordinaire.

La combinaison a lieu à froid ; le phosphore brûle dans le chlore avec une lumière verdâtre.

PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE

(*ou trichlorure*).

$PhCl^3$: même formule PCl^3 en notation atomique.

Le protochlorure de phosphore a été découvert par Gay-Lussac et Thenard en 1808.

Propriétés physiques. — Le protochlorure de phosphore est liquide, incolore, d'une odeur vive et irritante. Il ne se solidifie pas à — 115°. (M. Hatterer, *Annales de Poggendorff*, tome LXII, page 135). Il bout à 73°,8 à la pression de 760mm (Regnault).

Il est plus lourd que l'eau ; M. Isidore Pierre a trouvé pour sa densité (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome XX, page 5) :

à 0°.	1,612
à 10°.	1,597
à 76°.	1,471

La densité de sa vapeur est 4,74, de sorte que la formule $PhCl^3$ correspond à 4 volumes.

MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé les valeurs suivantes pour le coefficient moyen de dilatation de la vapeur de protochlorure de phosphore jusque vers 180° (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1876, t. LXXXIII, p. 333) :

de 100 à 125°. . .	0,00489
de 125 à 180°. . .	0,00417

Le protochlorure de phosphore se dissout dans la benzine et le sulfure de carbone.

Il dissout le phosphore et l'abandonne par l'évaporation : cette dissolution, jetée sur du papier, s'évapore rapidement et laisse un résidu de phosphore divisé qui prend feu et détermine l'inflammation du papier.

Propriétés chimiques. — La propriété chimique fondamentale du protochlorure de phosphore est sa décomposition par l'eau : à l'air, il répand des fumées à cause de l'action de l'humidité atmosphérique. Cette décomposition est analogue à celle des autres chlorures liquides formés soit par les métalloïdes, soit par les métaux; il se produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphoreux:

$$PhCl^3 + 3HO = PhO^3 + 3HCl.$$

La préparation de l'acide phosphoreux est fondée sur cette réaction : il suffit pour l'avoir pur d'évaporer la liqueur à sec. C'est par suite de cette décomposition par l'eau froide que le protochlorure de phosphore répand à l'air d'épaisses fumées blanches dues à l'humidité atmosphérique.

Si, au lieu de faire agir l'eau froide sur le protochlorure de phosphore, on fait agir l'eau chaude, la réaction devient plus compliquée; elle a lieu avec production de lumière ; il se forme de l'acide phosphorique et il se dépose du phosphore rouge[1] :

$$5PhCl^3 + 24HO = 3(PhO^5,3HO) + 2Ph + 15HO.$$

Il peut se produire aussi le composé Ph^4HO^2, découvert par M. Gautier et venant de la réaction de l'acide phosphoreux sur le protochlorure de phosphore : si la température dépasse 80°, c'est du phosphore rouge qui se forme[2].

1. D'après M. Geuther, cette réaction n'aurait lieu qu'avec du chlorure de phosphore contenant de l'arsenic et ce serait de l'arsenic qui serait mis en liberté.
2. Voir sur ce sujet les mémoires suivants : M. Wichelhaus, *Annalen der Chemie und Pharmacie.*

L'acide sulfurique concentré, chauffé avec le protochlorure de phosphore, donne de l'acide phosphorique et la chlorhydrine sulfurique S^2O^6HCl; il se dégage en même temps de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique (M. Michaelis, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XV, page 184) :

$$2PhCl^3 + 6SO^3,HO = 4SO^2 + 5HCl + 2PhO^5 + S^2O^6HCl.$$

L'hydrogène sulfuré transforme le protochlorure de phosphore vers la température de l'ébullition en acide chlorhydrique et en trisulfure de phosphore (Serullas):

$$PhCl^3 + 3HS = PhS^3 + 3HCl.$$

La plupart des sulfures métalliques exercent une action analogue; souvent le trisulfure de phosphore ainsi produit donne alors des sulfosels. M. E. Baudrimont a obtenu par exemple le sulfophosphure de mercure $PhS^3,3HgS$ en faisant passer des vapeurs de protochlorure de phosphore sur du sulfure de mercure HgS porté au rouge naissant (M. E. Baudrimont, *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1864, 4e série, tome II).

Les métaux décomposent la plupart le protochlorure de phosphore ; il se forme alors des chlorures et des phosphures métalliques; quelquefois il y a du phosphore mis en liberté. Ainsi, d'après Davy, le potassium brûle avec éclat dans la vapeur de protochlorure de phosphore.

Le soufre, chauffé en tube scellé à 130° avec le protochlorure de phosphore, donne le chlorosulfure $PhCl^3S^2$ (M. L. Henry).

Le protochlorure de phosphore est décomposé par l'hydrogène phosphoré avec formation d'acide chlorhydrique et de phosphore qui a une couleur jaune et devient rouge à la lumière (Mahn, *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. V, p. 729 ; Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, tome XXIV, page 307).

D'après M. Hautefeuille, l'acide iodhydrique est décomposé à la température ordinaire par le protochlorure de phosphore ; on a de l'acide chlorhydrique et de l'iodure de phosphore.

Le trichlorure de phosphore $PhCl^3$ est une sorte de molécule incomplète, encore éloignée du type PhR^5, qui correspond à la saturation. De là, une multitude de réactions dans lesquelles le trichlorure de phosphore tend à *se compléter* par l'addition d'autres éléments.

Un excès de chlore le transforme en perchlorure.

L'oxygène à chaud change le protochlorure en chloroxyde de phosphore, mais l'action est lente et après trois jours d'ébullition elle est encore incomplète :

$$PhCl^3 + 2O = PhCl^3O^2.$$

Avec l'ozone, l'action paraît avoir lieu à froid (M. Remsen, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1876, page 1872).

t. CLVIII, p. 332 ; — M. C. Kraut, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, juin 1871 ; — M. Michaelis, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1875, p. 176 ; — M. Geuther, *Journal für praktische Chemie*, 2e série, t. IV, p. 440, et t. VIII, p. 359, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, t. XVII, p. 116, et juin 1874, p. 555 ; — M. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LXVI, p. 49 et 173.

Le soufre n'agit point à la température de l'ébullition du protochlorure de phosphore, mais en tube scellé à 130° il donne du chlorosulfure (M. L. Henry, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, t. XIII, p. 495) :

$$PhCl^3 + 2S = PhCl^3S^2.$$

Avec le chlorure de soufre, on a du chlorosulfure $PhCl^3S^2$ et du perchlorure de phosphore $PhCl^5$.

Avec l'acide sulfureux anhydre, on a du chloroxyde et du chlorosulfure de phosphore :

$$2SO^2 + 3PhCl^3 = PhCl^3S^2 + 2PhCl^3O^2.$$

L'acide sulfurique anhydre donne d'abord, d'après Henri Rose, une combinaison liquide $PhCl^3,2SO^3$, mais par la chaleur, elle se décompose en produisant du chloroxyde de phosphore (Michaelis) :

$$2SO^3 + PhCl^3 = SO^2 + PhCl^3O^2.$$

L'acide arsénieux donne de l'arsenic, de l'acide phosphorique et du chlorure d'arsenic.

Le protochlorure de phosphore se combine à l'ammoniaque.

L'action du brome a été étudiée en détail par M. Prinvault et par M. Michaelis; nous reviendrons sur ce sujet à propos des chlorobromures de phosphore.

L'action de l'iode, d'après des recherches récentes de M. Most, donnerait naissance à un chloroiodure $PhCl^3I^2$ (M. Most, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 275).

Combinaisons du protochlorure de phosphore avec le protochlorure de platine (MM. Schützenberger et Fontaine, *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, page 482). — Le protochlorure de phosphore forme avec le protochlorure de platine PtCl deux combinaisons qui ont pour formules :

$$PhCl^3,2PtCl$$

et $$PhCl^3,PtCl.$$

1° La première s'obtient en faisant réagir du perchlorure de phosphore sur de la mousse de platine vers 250°. Elle cristallise en aiguilles jaunes-rougeâtres. Chauffée avec ménagement, elle se dissocie en dégageant du protochlorure de phosphore :

$$PhCl^3,2PtCl = PhCl^3 + 2PtCl.$$

Si la température devient plus élevée, le protochlorure de platine cessant d'être stable, c'est du perchlorure de phosphore que l'on obtient :

$$PhCl^3,2PtCl = PhCl^5 + 2Pt.$$

Traité par l'eau, ce corps donne de l'acide chlorhydrique et un nouvel acide que M. Schützenberger appelle l'acide phosphoplatineux :

$$PhCl^3,2PtCl + 6HO = 3HCl + Ph(HO^2)^3,2PtCl;$$

2° Une seconde combinaison s'obtient en faisant réagir la précédente sur un excès

de protochlorure de phosphore. On obtient un corps cristallisable, jaune citron, fondant vers 160°.

Traité par l'eau, il donne de l'acide chlorhydrique, et un nouvel acide, l'acide phosphoplatinique :

$$PhCl^5,PtCl + 6HO = 5HCl + Ph(HO^2)^5,PtCl.$$

Les alcools donnent avec ces deux corps toute une série de dérivés dont la description ne saurait trouver place ici.

Analyse. — I. — On décompose par l'eau un poids connu de protochlorure de phosphore : en ajoutant à la liqueur de l'azotate d'argent, le chlore est précipité à l'état de chlorure d'argent. Du poids de ce sel, on déduit le poids du chlore engagé dans la combinaison.

II. — La densité de vapeur du protochlorure de phosphore a été trouvée par expérience de 4,74.

Il en résulte que 1 volume de vapeur de ce corps contient $\frac{1}{4}$ de volume de vapeur de phosphore et $1\frac{1}{2}$ volume de chlore :

1,081	=	le quart de la densité de vapeur de phosphore;
5,660	=	une fois et demie la densité de vapeur de chlore;
4,741	=	densité de vapeur du protochlorure de phosphore.

La formule $PhCl^3$ représente donc 4 volumes de protochlorure de phosphore formé avec 1 volume de vapeur de phosphore et 6 volumes de chlore unis avec condensation.

On peut, si l'on suppose connu l'équivalent du protochlorure de phosphore calculer directement sa densité de vapeur d'après celle de l'hydrogène :

$$\frac{1}{2} \times 0{,}0692 \times 137{,}5 = 4{,}757.$$

Préparation. — Le protochlorure de phosphore s'obtient par l'action directe du chlore sec sur du phosphore maintenu en grand excès. La réaction se fait à la température ordinaire : elle est accompagnée de chaleur et de lumière. Il en résulte qu'il peut se produire une incandescence amenant la rupture du vase, surtout si l'on n'a pas chassé l'air de l'appareil par un courant d'acide carbonique.

Pour éviter cet inconvénient, on ajoute ordinairement une certaine quantité de protochlorure de phosphore préparé dans une autre opération. On fond le phosphore sous cette couche de liquide et l'on fait arriver à la surface un courant rapide de chlore sec, en chauffant au bain-marie assez pour maintenir le même niveau. De cette manière, le gaz n'est pas directement en contact avec le phosphore : il est absorbé par le protochlorure, et le convertit en partie en perchlorure que le phosphore placé en dessous ramène incessamment à l'état de protochlorure.

Le chlore doit être bien sec, et tout l'appareil parfaitement desséché : on fait communiquer avec un réfrigérant bien refroidi et avec un ballon condenseur la cornue où se fait la réaction, ainsi que l'indique la figure ci-dessous.

On peut au lieu de phosphore ordinaire prendre du phosphore rouge : la réaction se fait alors plus tranquillement.

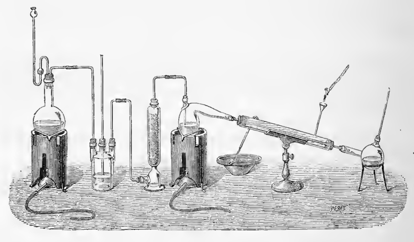


Fig. 118.

Pour purifier le chlorure de phosphore obtenu, il est indispensable de le rectifier dans un appareil de distillation muni d'un thermomètre : on sépare ainsi le phosphore entraîné qu'il tient en dissolution.

PERCHLORURE DE PHOSPHORE

$PhCl^5$: en notation atomique, même formule PCl^5.

Ce corps, découvert par H. Davy en 1810, fut analysé en 1816 par Dulong, qui en reconnut la véritable composition.

Propriétés physiques. — Le perchlorure de phosphore est blanc ou blanc jaunâtre, solide et cristallin. On l'obtient cristallisé par la réaction du chlore sur une dissolution de phosphore dans le sulfure de carbone. Il cristallise aussi par sublimation. Il fume à l'air, à cause de son action sur l'humidité atmosphérique, et émet des vapeurs très irritantes qu'il faut éviter autant que possible de respirer.

Il se dissout facilement dans le sulfure de carbone et dans le protochlorure, l'oxychlorure et le chlorosulfure de phosphore.

Il ne fond pas à la pression atmosphérique ordinaire, mais, chauffé en tube scellé, il fond vers 148°. A la pression ordinaire, il entre en ébullition vers 148°, mais se volatilise déjà vers 100° et même au-dessous.

Densité de vapeur : dissociation[1]. — La densité de vapeur du perchlorure de phosphore présente une anomalie singulière si on le considère comme un simple composé de phosphore et de chlore.

La densité de vapeur observée pour ce corps va en décroissant régulièrement à mesure que la température augmente et ne devient constante que lorsqu'elle est égale à 3,65 environ : c'est ce qui résulte très nettement des expériences qu'a faites M. Cahours et qui seront rapportées plus loin. D'après les règles ordinaires, résultant des travaux du même savant, par exemple de ses recherches sur l'acide acétique, il faudrait donc considérer l'équivalent du perchlorure de phosphore comme correspondant à 8 volumes. En effet, l'équivalent calculé avec la formule $PhCl^5$ étant 208,5, on a :

$$0{,}0692 \times 208{,}5 = 7{,}214.$$

Une condensation correspondant à 4 volumes de vapeur donnerait ainsi la densité 7,21 ; avec 8 volumes de vapeur, on aurait 3,61, c'est-à-dire sensiblement le nombre donné par l'expérience.

M. Cahours avait cherché à expliquer cette condensation anomale en considérant le perchlorure de phosphore comme un composé de chlore et de protochlorure de phosphore à volumes égaux ; ce serait alors une sorte de combinaison de second ordre, une combinaison moléculaire. Dans cette hypothèse, M. Cahours avait fait remarquer que la formule du perchlorure de phosphore devrait s'écrire :

$$PhCl^3,Cl^2 = 8 \text{ volumes.}$$

M. Cahours ajoutait que cette manière de voir serait d'accord avec les réactions que présente le perchlorure de phosphore avec les composés oxygénés, sulfurés, etc., les plus simples comme les plus complexes.

Par exemple, lorsqu'on fait agir sur 1 équivalent de perchlorure de phosphore 2 équivalents de vapeur d'eau, d'hydrogène sulfuré ou d'ammoniac sec, on obtient :

$PhCl^3,O^2 = 4$ vol. Chloroxyde de phosphore;
$PhCl^3,S^2 = 4$ vol. Chlorosulfure de phosphore
$PhCl^3(AzH^2)^2$ Chloramidure de phosphore.

Ces corps ne diffèrent, comme on voit, du perchlorure que par la substitution de

1. M. Cahours, *Annales de chimie et de physique*, année 1847, 3e série, t. XX, p. 369, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXI, p. 625, et t. LXIII, p. 14. — MM. Wanklyn et Robinson, *Comptes rendus*, t. LVI, p. 547, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1863, p. 249. — M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus*, t. LXII, p. 1157, t. LXIII, p. 18, et t. LXXXIV, p. 713. — M. Würtz. *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 601, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 451, année 1873, et *Association française pour l'avancement des sciences*, *session de Bordeaux*, année 1872, p. 42, *session de Lyon*, année 1873, p. 292. — M. Debray, *Comptes rendus*, t. LXXVII, juillet 1873, p. 123. — MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus*, année 1876, t. LXXXIII, p. 220, 333 et 975.

2 équivalents d'oxygène, de soufre ou du radical dit amidogène AzH^2, à 2 équivalents de chlore.

De même, toutes les fois qu'on fait agir du perchlorure de phosphore sur une combinaison oxygénée, de l'oxychlorure prend naissance, et il se forme en même temps un produit complémentaire, sauf avec l'acide phosphorique anhydre qui se change entièrement en oxychlorure :

$$2PhO^5 + 3PhCl^5 = 5(PhCl^3O^2)$$

Acide phosphorique.

$$S^2O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + S^2O^4Cl^2$$

Acide sulfurique. — Acide chlorosulfurique.

$$S^2O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + S^2O^2Cl^2$$

Acide sulfureux. — Chlorure de thionyle.

Dans cette hypothèse, où la condensation du perchlorure de phosphore correspondrait à 8 volumes, il faudrait admettre que son coefficient de dilatation va en décroissant régulièrement avec la température de manière à faire correspondre la densité aux nombres donnés par l'expérience.

Les recherches ultérieures ont modifié cette manière de voir et ont donné une tout autre interprétation des faits observés. En réalité, *lorsque le perchlorure de phosphore se vaporise, il éprouve une décomposition partielle.* Cette conclusion est démontrée par tout l'ensemble des expériences faites sur ce sujet.

Expériences qualitatives sur la dissociation du perchlorure de phosphore. — En dehors de toute détermination quantitative, cette dissociation du perchlorure de phosphore résulte déjà, comme l'a montré M. Henri Sainte-Claire Deville, de la couleur verdâtre de la vapeur, de plus en plus apparente à mesure que la température s'élève.

L'expérience peut être disposée de la manière suivante. On chauffe dans deux tubes de verre incolores, égaux et parallèles, plongés dans un bain d'huile, d'une part un mélange d'air et de chlore à volumes égaux, de l'autre du perchlorure de phosphore. Les tubes sont fermés à leurs extrémités, sortant très-peu du bain d'huile, par deux faces planes et parallèles auxquelles on ménage une très-petite ouverture qui permet aux gaz dilatés de s'échapper, et au travers desquelles on peut examiner la couche de vapeur sous une épaisseur de $0^m,30$ à $0^m,40$. D'après toutes les analogies, la vapeur du perchlorure de phosphore doit être incolore ; dès lors, si à un certain moment, elle devient jaune verdâtre, c'est qu'elle contient du chlore libre, et à la température où les deux tubes voisins possèdent une couleur jaune d'une égale intensité, la décomposition est complète. En opérant ainsi, on voit la couleur du chlore se développer au fur et à mesure que la température augmente, de manière à ne laisser aucun doute sur le sens de l'expérience. (M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1866, t. LXII, p. 1157)

Cette facile décomposition du perchlorure de phosphore est corrélative, comme

le fait observer M. Deville, de ce fait que le chlore et le protochlorure, en se combinant, ne dégagent qu'une très faible quantité de chaleur[1].

MM. Wanklyn et Robinson étaient déjà arrivés par une autre méthode à la même conclusion. Ils avaient constaté qu'en diffusant la vapeur de perchlorure de phosphore dans une grande quantité d'acide carbonique, il se produit du chlore libre et du protochlorure de phosphore. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1863, t. LVI, p. 547, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1863, p. 249.)

L'expérience était faite sans l'intervention de diaphragme poreux ni de tampon d'amiante, par la seule diffusion à travers une ouverture étroite ayant ses parois en verre.

L'appareil employé consistait en deux ballons dont les deux cols courts s'engagent l'un dans l'autre sans fermer hermétiquement. Dans la paroi du ballon supérieur est soudé un tube recourbé pouvant donner passage à un gaz. Le ballon inférieur, plus volumineux que l'autre, sert à former et à recevoir la vapeur que l'on veut faire diffuser; le ballon supérieur sert à recevoir le gaz dans lequel la vapeur doit se diffuser. L'atmospbère de ce ballon supérieur (air sec ou un autre gaz) se renouvelle lentement par un courant de gaz qui pénètre par le tube soudé. Ce gaz s'échappe par l'intervalle laissé entre les deux cols. Dans tout le cours de l'expérience, l'appareil est plongé dans un bain d'air chaud et maintenu à une température supérieure au point de condensation de la vapeur.

La diffusion ayant eu lieu pendant quelque temps, on laisse refroidir l'appareil et on analyse le contenu du ballon inférieur. Les ballons avaient une capacité l'un de 500, l'autre de 100 centimètres cubes.

« Le perchlorure de phosphore employé ne renfermait pas de chlore libre, car il n'exerçait aucune réaction sur l'iodure de potassium amidonné. Il ne renfermait pas de protochlorure de phosphore, car dissous dans l'eau, il n'a donné aucun précipité par le sublimé corrosif.

« Dans une première expérience, on a fait diffuser ce perchlorure pendant 45 minutes dans une atmosphère d'acide carbonique à 300°. Le résidu ayant été dissous dans l'eau, on a ajouté à la solution de l'acide chlorhydrique et du sublimé corrosif : on a obtenu $0^{gr},0175$ de calomel. Dans une seconde expérience, la diffusion ayant été prolongée pendant deux heures, on a obtenu $0^{gr},0285$ de calomel.... On a constaté d'ailleurs la présence du chlore libre dans le gaz qui s'échappait de l'appareil; car l'iodure de potassium amidonné a pris une teinte bleue intense au contact du gaz contenu dans le ballon supérieur. »

Les expériences qualitatives que nous venons de décrire ne laissent aucun doute sur le sens du phénomène, parce qu'elles montrent en *nature* les deux composants séparés. Sans cette démonstration, les expériences quantitatives que nous allons

1. Rappelons à cet égard les nombres cités plus haut :

Ph solide + Cl^3 gazeux = $PhCl^3$ *liquide*... dégagent 75 000 calories.
Ph solide + Cl^5 gazeux = $PhCl^5$ *solide*.... dégagent 107 000 calories.

Pour rendre ces nombres comparables, il faudrait que les deux chlorures fussent supposés amenés au même état physique, ce qui rendrait la différence entre les deux résultats beaucoup plus faible.

exposer maintenant auraient pu s'interpréter de deux manières différentes; la dilatation constatée par des mesures de densité de vapeur aurait pu en effet résulter tout aussi bien d'une détente *physique* (variations dans le coefficient de dilatation avec la température et la pression) que d'une détente *chimique* (dissociation).

Relations entre la densité de vapeur et la fraction de dissociation. — Le mélange ($PhCl^3+Cl^2$) produit par une décomposition complète correspondrait à 8 volumes de vapeur. La densité est donc intermédiaire entre les nombres 7,21 et 3,61, qui correspondent à 4 volumes et à 8 volumes. On peut, au moyen de la densité de vapeur, calculer la fraction de la masse qui se trouve dissociée.

Considérons un équivalent en poids du perchlorure de phosphore $PhCl^5$. S'il restait tout entier à l'état de combinaison, il aurait une densité de vapeur égale à 7,22 et occuperait 4 volumes, c'est-à-dire le double du volume de 1 équivalent d'hydrogène. S'il était tout entier dissocié, sa densité de vapeur serait de 3,61 et il occuperait 8 volumes. En réalité, sa densité est D, de sorte que le volume est

$$4^{\text{vol}} \times \frac{7{,}22}{D}$$

Soit x la fraction en poids du perchlorure de phosphore, qui est resté à l'état de combinaison : $(1-x)$ sera la fraction dissociée. Les volumes de ces deux portions sont respectivement $4x$ et $8(1-x)$ litres. On a donc :

$$4x+8(1-x)=4\times\frac{7{,}22}{D}$$

d'où,

$$x=2-\frac{7{,}22}{D}$$

I. — *L'influence de la température* sur la dissociation du perchlorure de phosphore résulte des expériences faites par M. Cahours à la pression ordinaire, par M. Wurtz ainsi que par MM. Troost et Hautefeuille directement au moyen d'un vide partiel, par M. Wurtz en mêlant de l'air à la vapeur.

Expériences de M. Cahours
à la pression de l'atmosphère.

Température. — Degrés.	Densité de vapeur observée.	Rapport x de $PhCl^5$ combiné à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
182. . . .	5,078. . . .	0,58. . . .	0,42
190. . . .	4,987. . . .	0,55. . . .	0,45
200. . . .	4,851. . . .	0,51. . . .	0,49
230. . . .	4,302. . . .	0,32. . . .	0,68
250. . . .	3,991. . . .	0,20. . . .	0,80
274. . . .	3,840. . . .	0,12. . . .	0,98
288. . . .	2,67	0,03. . . .	0,97
289. . . .	3,69	0,04. . . .	0,96
300. . . .	3,654. . . .	0,02. . . .	0,98
327. . . .	3,656. . . .	0,02. . . .	0,98
336. . . .	3,656. . . .	0,02. . . .	0,98

EXPÉRIENCES DE M. WURTZ.

Faibles pressions obtenues par la diffusion de la vapeur dans l'air.

Températures.	Pression partielle supportée par la vapeur diffusée.	Densité observée pour la vapeur du perchlorure.	Rapport x de $PhCl^5$ combiné à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
Degrés.	mill.			
129. . .	170. . .	6,65. . .	0,91. . .	0,09
129. . .	165. . .	6,51. . .	0,86. . .	0,14
129. . .	191. . .	6,18. . .	0,83. . .	0,17
157. . .	148. . .	6,47. . .	0,88. . .	0,12
157. . .	245. . .	6,46. . .	0,88. . .	0,12
157. . .	254. . .	6,42. . .	0,87. . .	0,13
157. . .	281. . .	6,48. . .	0,89. . .	0,11
157. . .	269. . .	6,54. . .	0,90. . .	0,10
145. . .	311. . .	6,70. . .	0,92. . .	0,08
145. . .	307. . .	6,35. . .	0,86. . .	0,14
145. . .	391. . .	6,55. . .	0,90. . .	0,10

EXPÉRIENCES DE MM. TROOST ET HAUTEFEUILLE.

Faibles pressions obtenues directement par un vide partiel.

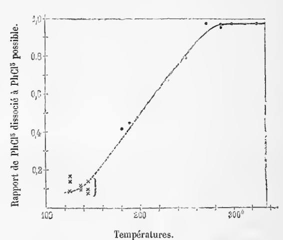
Températures.	Pression de la vapeur.	Densité observée pour la vapeur du perchlorure.	Rapport x de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.	Rapport $1-x$ de $PhCl^5$ dissocié à $PhCl^5$ possible.
Degrés.	mill.			
144,7. . .	247. . .	6,14. . .	0,82. .	0,18
148,6. . .	244. . .	5,964. .	0,79. .	0,21
150,1. . .	225. . .	5,886. .	0,77. .	0,23
154,7. . .	221. . .	5,619. .	0,72. .	0,29
167,6. . .	221,8. .	5,415. .	0,67. .	0,33
175,8. . .	253,7. .	5,255. .	0,62. .	0,30
178,5. . .	227,2. .	5,150. .	0,60. .	0,40

Les expériences de M. Wurtz ainsi que celles de MM. Troost et Hautefeuille ont eu surtout pour but d'étudier la densité de vapeur à des températures très basses par rapport au point d'ébullition habituel. Elles sont insuffisantes pour déterminer l'influence qui peut être propre à la pression elle-même, et c'est là un point qui réclamerait de nouvelles recherches.

MM. Troost et Hautefeuille ont fait aux expériences de M. Wurtz des objections fondées sur ce qu'on n'a pas le droit de calculer la pression partielle propre au perchlorure comme si sa vapeur était un gaz parfait. C'est ce qui explique les diffé-

rences trouvées dans les deux séries d'expériences pour une même température de 144°,7 à 145 degrés : d'un côté 6,14, de l'autre 6,33 à 6,70. Quoi qu'il en soit, l'ensemble des résultats montre que la décomposition devient de plus en plus avancée à mesure que la température s'élève. Au delà de 300 degrés, la décomposition est sensiblement complète et la densité correspond à 8 volumes de vapeur.

Courbe représentant la dissociation de la vapeur du perchlorure de phosphore suivant la température.



Températures.

Les nombres représentés par des points ronds correspondent aux expériences de M. Cahours; les nombres représentés par des croix, aux expériences de M. Wurtz.

Échelle : 1 millimètre pour 0,1 de variation dans la fraction de dissociation; $0^{mm},25$ pour chaque degré de température.

Fig. 119.

II. — *L'influence de l'excès* d'un des corps sur la limite de la dissociation résulte des expériences où M. Wurtz a déterminé la densité de vapeur du perchlorure de phosphore en présence d'un excès de protochlorure $PhCl^3$: il trouve qu'alors on se rapproche du nombre correspondant à 4 volumes de vapeur.

Un ballon à densité de vapeur ayant été desséché avec le plus grand soin, était étiré à la naissance du col et celui-ci était coupé à une petite distance de la pointe de manière à laisser à l'extrémité de celle-ci un bout du col formant entonnoir. Grâce à cette disposition, on introduisait dans le ballon, étiré d'avance, une petite quantité de perchlorure de phosphore, placé dans un tube étiré en pointe ; on versait ensuite avec les mêmes précautions un excès de protochlorure de phosphore. Cela fait, on coupait par le milieu la pointe effilée du ballon, et l'on mettait de côté le bout du col pour les pesées. — Le ballon ainsi rempli était chauffé dans un bain de paraffine transparent, placé dans un vase de verre ; on pouvait ainsi volatiliser d'abord le protochlorure, puis faire diffuser le perchlorure dans la vapeur du protochlorure sans qu'il restât de perchlorure solide. On fermait le ballon à la lampe, et en le pesant comme d'ordinaire, l'excès de poids correspondait au poids du

mélange de vapeurs de perchlorure et de protochlorure. Pour apprécier les proportions de ces deux corps, on ouvrait le ballon sur de l'eau pure récemment bouillie; on obtenait une solution aqueuse d'acides phosphoreux, phosphorique et chlorhydrique. On dosait le chlore dans ce liquide : on obtenait par différence la quantité de phosphore et on avait ainsi tous les éléments pour calculer les poids de protochlorure et de perchlorure. Connaissant le poids du protochlorure, on pouvait calculer le volume qu'il occupait dans le mélange de vapeur.

Température de la vapeur.	Volume du ballon.	Volume de la vapeur de perchlorure.	Pression partielle.	Densité de vapeur de perchlorure.
Degrés	Degrés	Cent. cubes.	Millim.	
165,4	309,0	49,2	194	7,25
164,9	299,5	83,4	338	7,38
174,3	410,5	55,5	168	7,74
175,3	285,0	62,2	271	7,06
175,3	279,5	77,1	343	7,03
170,3	278,5	39,5	174	8,30
176,2	369,0	121,8	411	6,88
169,4	294,0	94,4	394	7,16
160,5	305,5	94,4	214	7,44
165,4	268,0	90,9	413	6,80
175,8	296,0	75,6	318	7,00
173,3	286,0	97,8	423	6,88

Il résulte de ces expériences que la dissociation est d'autant moins prononcée qu'elle s'effectue en présence d'un plus grand excès de l'un des corps constituants.

Pour préciser la relation entre la densité de vapeur et l'excès de l'un des corps constituants, voici les nombres que j'ai calculés à l'aide des résultats de M. Wurtz :

Températures.	Nombre d'équivalents de $PhCl^3$ en excès pour un équivalent de $PhCl^5$.	Densité de vapeur donnée par l'expérience.
Degrés.		
182.	0	5,08 (M. Cahours).
176.	0,85.	6,88 (M. Wurtz).
175.	1,82.	7,06 —
165. . . .	2,91.	7,25 —

Plusieurs des résultats de M. Wurtz présentent encore diverses anomalies qui se conçoivent très bien d'après les difficultés de l'expérience. En outre, la méthode elle-même soulève des objections assez graves. MM. Troost et Hautefeuille ont fait remarquer que l'on n'a pas le droit d'appliquer aux mélanges gazeux de protochlorure et de perchlorure de phosphore la loi de Dalton, d'après laquelle la force élastique d'une vapeur serait la même lorsqu'on l'introduit, soit dans le vide, soit

dans un gaz. Ils ont montré par des déterminations précises que la vapeur de protochlorure de phosphore est loin d'être un gaz parfait, car sa dilatation et sa compressibilité s'éloignent très notablement des valeurs théoriques[1]. En employant les densités théoriques des vapeurs qui entrent dans un mélange pour calculer la force élastique de chacune d'elles, on obtient une somme de pressions supérieure à la pression totale donnée par l'expérience directe.

Ces critiques nous paraissent rendre incertaines les valeurs numériques des expériences de M. Wurtz, mais, à notre avis, elles en laissent intact le sens général. Or, l'ensemble de tous les résultats obtenus dans ces études est d'accord avec tout ce que nous savons de l'*action de masse*. C'est ce que M. Wurtz a très nettement fait ressortir de la manière suivante : « Qu'une petite quantité de chlore se trouve en présence d'un grand excès de protochlorure de phosphore $PhCl^3$, ou que cette petite quantité de protochlorure se trouve en présence d'un excès de chlore, croyez-vous que dans le premier cas la petite quantité de chlore enveloppée de protochlorure ne soit pas, au moins en partie, saisie pour former du perchlorure? Nier qu'il en soit ainsi, ce serait méconnaître l'influence des masses. Il en résulte que si l'on chauffe du perchlorure de phosphore dans une atmosphère de protochlorure à la même température que précédemment, la dissociation n'aura pas lieu ou sera amoindrie, puisque la petite quantité de chlore mise en liberté ira reconstituer du perchlorure avec l'excès de protochlorure. Telle est, selon moi, l'influence exercée par la vapeur de ce dernier corps sur la marche de la dissociation. » (*Association française pour l'avancement des sciences, session de Lyon*, 1873, p. 295.)

Propriétés chimiques. — Le perchlorure de phosphore est inaltérable à froid par l'air sec : il ne subit d'action que de l'air humide. Mais dès la température de 300°, il subit une oxydation de la part de l'air. Au rouge sombre, l'oxygène en déplace deux équivalents de chlore pour fournir de l'oxychlorure et du chlore; cette réaction est accompagnée de lumière. On réalise ainsi une substitution directe de l'oxygène au chlore (M. E. Baudrimont); cette réaction est d'accord avec les données thermiques citées plus haut. Dans la flamme d'une bougie, le perchlorure de phosphore brûle en donnant de l'acide phosphorique et du chlore.

Le perchlorure de phosphore, tendant à céder les deux équivalents de chlore qu'il renferme en plus du protochlorure, se comporte dans beaucoup de circonstances comme un chlorurant énergique.

Le perchlorure de phosphore, chauffé avec le tiers de son poids de soufre, donne la réaction[2] :

$$PhCl^5 + 4S = PhCl^3S^2.$$

1. Voici les nombres observés par MM. Troost et Hautefeuille (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1876, t. LXXXIII, p. 333). La vapeur du protochlorure se comprime beaucoup plus que ne l'indique la loi de Mariotte. A la température de 180°, la « contraction », c'est-à-dire la différence entre le volume calculé d'après la loi de Mariotte et le volume observé lorsqu'on fait passer de 1/2 atmosphère à 1 atmosphère la pression que supporte cette vapeur, est 1,548.

De même, le coefficient moyen de dilatation de la vapeur de protochlorure de phosphore est :

de 100 à 125°	0,00489	au lieu de la valeur normale 0,00367.
de 125 à 180°	0,00417	— —

2. Cette réaction a donné lieu à quelques discussions au point de vue de la nature véritable du

Le sélénium donne la réaction (M. E. Baudrimont) :

$$PhCl^5 + 4Se = PhCl^3 + 2Se^2Cl.$$

Le phosphore solide n'agit point sur le perchlorure ; fondu, il le change en trichlorure avec une réaction brusque et violente.

L'hydrogène, réagissant sur les vapeurs de perchlorure de phosphore dans un tube chauffé au rouge, donne du protochlorure et de l'acide chlorhydrique ; mais en outre une certaine quantité de phosphore se trouve mise en liberté à l'état de phosphore ordinaire qui, par l'action prolongée de la chaleur, passe peu à peu à l'état de phosphore rouge : il se forme aussi une petite quantité d'hydrogène phosphoré (M. E. Baudrimont).

L'arsenic et l'antimoine passent à l'état de chlorure, et il reste du trichlorure de phosphore :

$$3PhCl^5 + 4As = 3PhCl^3 + 2AsCl^3.$$

L'hydrogène phosphoré en petite quantité donne de l'acide chlorhydrique et du trichlorure de phosphore ; pris en excès, il fournit de l'acide chlorhydrique et du phosphore. (Henri Rose, *Annales de chimie et de physique*, année 1832, 2e série, t. LI) :

$$5PhCl^5 + PhH^3 = 3HCl + 4PhCl^3$$
$$3PhCl^3 + 5Ph^3H = 15HCl + 8Ph.$$

L'acide iodhydrique cède son hydrogène aux deux équivalents de chlore que le perchlorure contient en plus du trichlorure ; il se forme du trichlorure et il se dépose de l'iode (M. Wurtz, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XX) :

$$PhCl^5 + 2HI = PhCl^3 + 2HCl + 2I.$$

Le cyanure de mercure donne avec le perchlorure de phosphore du trichlorure de phosphore et du chlorure de cyanogène (M. Wurtz).

L'ammoniaque agit sur le perchlorure de phosphore en donnant différents dérivés azotés qui seront décrits plus loin. Lorsqu'on chauffe dans une atmosphère inerte, il reste comme produit fixe le *phospham*, $PhAz^2H$, décrit par Gerhardt.

L'une des réactions fondamentales du perchlorure de phosphore est sa décomposition par l'eau. Elle s'accomplit en deux phases. Dans la première, il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore ; dans la seconde, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique tribasique (sans trace d'acide métaphosphorique) :

$$PhCl^5 + 2HO = 2HCl + PhCl^3O^2$$
$$PhCl^3O^2 + 3HO = 3HCl + PhCl^5.$$

L'oxychlorure de phosphore se produit quand on laisse le perchlorure de phosphore s'altérer lentement à l'air humide. Lorsqu'on le met en contact avec un excès d'eau, on a un dégagement de chaleur considérable, mais on voit d'abord l'oxychlorure

corps $PhCl^5S^4$. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXIV, p. 87 ; M. E. Baudrimont, *Annales de chimie et de physique*, année 1864, t. II.)

tomber au fond de l'eau sous la forme d'un liquide qui ne tarde pas à disparaître en bouillonnant.

L'hydrogène sulfuré agit d'une manière analogue ; il donne le chlorosulfure $PhCl^3S^2$ (Sérullas), puis au rouge le pentasulfure PhS^5 (M. E. Baudrimont).

La réaction de l'eau sur le perchlorure de phosphore est le type d'une multitude de doubles décompositions analogues qui font de ce corps l'un des réactifs les plus importants de la chimie organique (M. Cahours). C'est ainsi qu'un acide tel que l'acide acétique, traité par le perchlorure de phosphore, donne le chlorure acide correspondant avec production d'oxychlorure de phosphore :

$$C^4H^4O^4 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + HCl + C^4H^3O^2Cl.$$

Ce chlorure acide équivaut à une combinaison de l'acide primitif avec l'acide chlorhydrique, combinaison qui serait accompagnée d'élimination d'eau :

$$C^4H^3O^2Cl = C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2.$$

Avec les acides minéraux anhydres, le perchlorure de phosphore donne régulièrement de l'oxychlorure et il se produit un chlorure acide qui quelquefois se combine au perchlorure de phosphore en excès. Tel est le résultat d'ensemble des expériences nombreuses et des discussions auxquelles ce sujet a donné lieu [1].

C'est ainsi qu'avec l'acide sulfurique, on a, d'après M. Williamson, les deux chlorures acides S^2O^5HCl et $S^2O^4Cl^2$ (acide chlorosulfurique).

Avec l'acide sulfureux, on a le chlorure $S^2O^2Cl^2$:

$$PhCl^5 + 2SO^2 = PhCl^3O^2 + S^2O^2Cl^2.$$

Avec l'acide phosphorique anhydre [2] la réaction est encore analogue :

$$3PhCl^5 + 2PhO^5 = 5PhCl^3O^2.$$

La plupart des métaux décomposent le perchlorure de phosphore pour donner un chlorure métallique : souvent, ce chlorure métallique forme avec le reste du chlorure de phosphore un chlorure double. En outre, au rouge et avec un excès de métal, la décomposition devient plus profonde parce qu'elle s'étend au protochlorure formé : il y a du phosphore mis en liberté et il peut même se produire aussi un phosphure métallique. Ces réactions ont été étudiées surtout par M. E. Baudrimont (*Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, t. II).

1. M. Kremer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXX, p. 297. — MM. Bloch et Persoz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 86 et 389.—M. Schiff, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. LII, p. 218. — M. Gustavson, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. III, p. 426.— M. Weber, *Annales de Poggendorff*, t. CVII, p. 375, et *Répertoire de chimie pure*, année 1859, p. 446.—M. Cassellmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXXIII, p. 227.— M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIII, p. 637, t. LV, p. 361, et *Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, t. II. — M. St. Williams, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, t. XIII, p. 228. — M. Michaelis, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XV, p. 182. — M. Cronander, *Bulletin de la Société chimique*, année 1873, t. XIX, p. 499).

2. Pour la réaction des chlorures de phosphore sur les acides du phosphore (acides phosphorique, hypophosphorique, phosphoreux, hypophosphoreux), voir le mémoire de M. Geuther, *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXI, page 554, et *Journal für praktische Chemie*, tome VIII, page 359.

Avec le sodium, l'action a lieu déjà à froid : quand on laisse tomber du perchlorure de phosphore dans du sodium en fusion placé dans un tube, il y a incandescence.

Avec l'aluminium, la réaction, qui est très vive, est d'abord la suivante :

$$4Al + 3PhCl^5 = 2Al^2Cl^3 + 3PhCl^3.$$

Mais à cette première réaction en succède une seconde : si l'on empêche le protochlorure de phosphore d'être éliminé continuellement par la distillation, par exemple en le faisant retomber continuellement sur le métal, la température s'élève assez par le fait de la réaction pour que le protochlorure de phosphore lui-même soit décomposé par l'aluminium en excès : il y a alors formation de phosphore libre qui se sublime.

Avec le fer, les phénomènes sont à peu près les mêmes.

Avec le zinc en poudre, la formation de phosphore a lieu dès 100°, d'après M. Casselmann.

Avec l'étain, il se produit un chlorure double :

$$3PhCl^5 + 2Sn = 2PhCl^3 + PhCl^5, 2SnCl^2.$$

Le cadmium, le plomb, l'argent ne réagissent que difficilement.

Les oxydes métalliques agissent à peu près comme les acides anhydres; ils donnent de l'oxychlorure de phosphore et des chlorures métalliques : souvent il se forme une combinaison de ce chlorure métallique avec un excès de perchlorure de phosphore. (M. R. Weber, *Annales de Poggendorff*, t. CVII, p. 375, et *Répertoire de chimie pure*, année 1859, p. 456.)

La magnésie chauffée dans la vapeur de perchlorure de phosphore devient incandescente.

L'alumine donne un chlorure double ($PhCl^5, Al^2Cl^3$).

Les sulfures métalliques, chauffés vers le rouge dans la vapeur de perchlorure de phosphore, sont décomposés et donnent un chorure métallique; il se forme en même temps une combinaison double de trisulfure de phosphore et de sulfure métallique, quelquefois de trisulfure de phosphore et de chlorure métallique[1].

Avec le sulfure de mercure on a obtenu un sulfure double $PhS^3, 3HgS$, le même qu'en partant du trichlorure de phosphore (M. E. Baudrimont). Il paraît y avoir alors élimination de soufre.

Chlorures doubles formés par le perchlorure de phosphore. — On a obtenu différentes combinaisons que le perchlorure de phosphore forme, sans que sa molécule soit altérée, en s'unissant par superposition à d'autres chlorures[2].

1. M. Weber, *Académie des sciences de Berlin*. 31 mars 1859, et *Répertoire de chimie pure*, année 1859, p. 351. — M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LI, p. 823, et t. LIII, p. 637.

2. M. Casselmann, *Annalen der Chmie und Pharmacie*, t. LXXXIII, p. 227. — M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. LIII, p. 637. et t. LV, p. 311 ; *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864, *Annales de chimie et de physique*, année 1864, 4e série, t. II. — M. Cronander, *Bulletin de la Société chimique*, année 1873, t. XIX, p. 499.

Citons les principaux de ces composés.

Avec le chlorure d'iode, on a préparé $PhCl^5,ICl$ par l'action de l'iode sur le perchlorure de phosphore ou bien par l'union directe des deux chlorures : ce corps est jaune orangé, il se sublime à 200°; il est très avide d'eau et très caustique.

Avec le chlorure de sélénium, on a $PhCl^5,SeCl^2$, corps orangé, se volatilisant entièrement à 200°.

Avec le chlorure d'arsenic, ($PhCl^5,AsCl^5$), masse nacrée blanche, très instable.

Avec le chlorure d'aluminium, ($PhCl^5,Al^2Cl^5$), qui bout vers 400°.

Avec le chlorure de chrome, ($PhCl^5,Cr^2Cl^5$), masse bleuâtre non cristalline.

Avec le sesquichlorure de fer, ($PhCl^5$, Fe^2Cl^5).

Avec le bichlorure de mercure, ($PhCl^5,3HgCl$), aiguilles nacrées, fusibles, volatiles vers 200°, se décomposant quand on les chauffe brusquement.

Avec le chlorure de platine, ($PhCl^5,PtCl^2$).

Avec le bichlorure d'étain, ($PhCl^5,2\,SnCl^2$), aiguilles nacrées, très-avides d'humidité, volatiles à 220° en se décomposant en partie.

Avec le bichlorure de platine ($PhCl^5,PtCl^2$), corps jaune d'ocre, obtenu par l'action de l'éponge de platine vers 200° sur le perchlorure de phosphore; il est remarquable en ce que, chauffé au delà de 300°, il ne se décompose qu'en petite partie; le reste se volatilise sans décomposition : c'est le premier exemple d'un composé de platine volatil (M. E. Baudrimont). D'après M. Schützenberger, ce corps serait une combinaison de protochlorure de phosphore avec le protochlorure de platine. (*Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, p. 482.)

Analyse. — L'analyse du perchlorure de phosphore se fait comme celle du protochlorure. On en décompose par l'eau un poids connu, on précipite par l'azotate d'argent l'acide chlorhydrique formé : le poids de chlorure d'argent obtenu permet de calculer le poids de chlore contenu dans le perchlorure de phosphore.

Préparation. — Le perchlorure de phosphore s'obtient en traitant le phosphore ou mieux le protochlorure par un excès de chlore sec :

$$PhCl^3 + 2Cl = PhCl^5.$$

1. — Cette préparation directe, si simple en théorie, exige dans la pratique des précautions minutieuses lorsqu'on veut obtenir des quantités assez grandes de produit. Le perchlorure formé, étant un corps solide, obstrue très facilement le tube par lequel on fait arriver le chlore gazeux ; ce tube doit être extrêmement large et il faut de temps en temps pouvoir le déboucher avec un tube plus petit.

L'expérience peut se faire en introduisant 500 grammes environ de protochlorure liquide dans un grand ballon ou mieux dans un flacon de 2 à 3 litres de capacité à large ouverture : on maintient cet appareil froid en l'immergeant en partie dans l'eau. On fait arriver à la surface du liquide, ou un peu au-dessus, un courant de chlore sec au moyen d'un gros tube pénétrant, à frottement très doux, dans un bouchon percé qui ferme l'appareil et empêche l'accès de l'air humide. Pendant que le chlore arrive, on tourne le ballon ou le flacon en les inclinant de manière que les parois soient bien humectées de protochlorure. Peu à peu, elles se couvrent d'une croûte de plus en plus épaisse de perchlorure. Lorsque le liquide paraît avoir disparu com-

plètement, on cesse de refroidir; enfin, lorsque le chlore paraît n'être plus absorbé, on peut facilement détacher les croûtes qui se sont formées.

On doit toujours, pour avoir du perchlorure pur, le chauffer quelque temps vers 80° dans un courant d'acide carbonique sec qui entraîne les dernières traces de protochlorure ou d'oxychlorure.

II. — La même préparation peut se faire en prenant une dissolution étendue de phosphore dans le sulfure de carbone et en y faisant passer un courant de chlore sec. On refroidit le liquide pour que la réaction ne soit pas trop vive. On chasse le dissolvant par évaporation.

On peut du reste le plus souvent, aujourd'hui, se passer de préparer le perchlorure de phosphore dans les laboratoires; ce corps est devenu un produit chimique commercial et l'on a presque toujours avantage à l'acheter.

OXYCHLORURES DE PHOSPHORE

On connaît trois oxychlorures de phosphore. On peut les considérer comme les chlorures acides correspondant aux trois acides phosphoriques normal, pyrophosphorique et métaphosphorique :

$PhO^5,3HO + 3HCl - 3H^2O^2 = PhCl^3O^2$ oxychlorure phosphorique;
$PhO^5,2HO + 2HCl - 2H^2O^2 = PhCl^2O^5$ oxychlorure pyrophosphorique;
$PhO^5,\ HO + \ HCl - \ H^2O^2 = PhClO^4$ oxychlorure métaphosphorique.

Ces formules sont absolument parallèles à celles qui rattachent les chlorures acides de la chimie organique aux acides correspondants, par exemple le chlorure d'acétyle à l'acide acétique :

$$C^4H^4O^4 + HCl - H^2O^2 = C^4H^3O^2Cl.$$

Dans la théorie atomique, on exprime cette composition d'une manière qui, au fond, revient exactement au même, en regardant l'hydroxyle des trois acides phosphoriques comme remplacé par du chlore :

$P\Theta(\Theta H)^3$ donne $PCl^3\Theta$ = chlorure de phosphoryle;
$P^2\Theta^3(\Theta H)^4$ — $P^2Cl^4\Theta^3$ = chlorure de pyrophosphoryle;
$P\Theta^2(\Theta H)$ — $PCl\Theta^2$ = chlorure de métaphosphoryle.

Le plus important de ces corps est le moins oxygéné, $PhCl^3O^2$, dérivant de l'acide phosphorique trihydraté : c'est lui que l'on appelle proprement l'oxychlorure de phosphore.

OXYCHLORURE DE PHOSPHORE

(*ou chloroxyde de phosphore, ou chlorure de phosphoryle*).

$PhCl^3O^2$: formule $PCl^3\Theta$ en notation atomique.

Ce corps a été découvert par M. Wurtz en 1847, dans l'action ménagée de l'eau sur le perchlorure de phosphore. (*Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XX, p. 472.)

Propriétés. — L'oxychlorure de phosphore est un liquide incolore et limpide, très-réfringent, fumant à l'air et d'une odeur analogue à celle du perchlorure. Sa densité à 12° est 1,7 (M. Wurtz). Il bout à 110° ou plutôt à 107°,5 (M. Riban). Refroidi à —10°, il cristallise en une masse fusible de nouveau à — 1°,5 (MM. Geuther et Michaelis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome IV, p. 769, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, page 233.)

Sa densité de vapeur, déterminée par M. Wurtz à la température de 150°, est 5,40; elle reste à peu près la même vers 175° (M. Cahours). La formule $PhCl^3O^2$ correspond donc à 4 volumes.

La propriété chimique la plus importante de l'oxychlorure de phosphore est sa décomposition par l'eau. Lorsqu'on le verse dans ce liquide, il tombe d'abord au fond, puis se dissout avec élévation de température en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique:

$$PhCl^3O^2 + 6HO = 3HCl + PhO^5,3HO.$$

Cette réaction est le type de nombreuses réactions analogues, accomplies surtout avec les corps organiques. C'est ainsi qu'avec un sel organique, l'oxychlorure de phosphore donne le chlorure acide correspondant, par exemple avec l'acétate de soude, le chlorure d'acétyle (Gerhardt) :

$$PhCl^3O^2 + 3(NaO,C^4H^3O^3) = PhO^5,3NaO + 3C^4H^3ClO^2.$$

Avec l'ammoniaque, l'oxychlorure de phosphore forme la triphosphamide; avec l'alcool et mieux l'alcool sodé, il donne l'éther phosphorique (M. Cloëz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome XLIV, page 482).

L'acide phosphorique ordinaire réagit vers 100° sur l'oxychlorure de phosphore; il se dégage de l'acide chlorhydrique et l'on obtient de l'acide métaphosphorique ou de l'acide pyrophosphorique, suivant les proportions des deux corps qui sont employés (M. Geuther, *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXI, page 554) :

$$PhCl^3O^2 + 2(PhO^5,3HO) = 3HCl + 3(PhO^5,HO)$$
$$PhCl^3O^2 + 5(PhO^5,3HO) = 3HCl + 6(PhO^5,2HO).$$

L'oxychlorure de phosphore n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré, même lorsqu'on l'expose au soleil dans une atmosphère de ce gaz.

Il est attaqué à une température peu élevée par divers métaux (MM. Reinitzer et Goldschmidt) [1]. Le potassium et le sodium agisent très évidemment, mais seulement vers 180°. L'argent, vers 250°, donne du trichlorure de phosphore, du chlorure d'argent et des phosphates d'argent. Le cuivre divisé agit entre 150° et 200°. Le zinc réagit, déjà à froid. plus rapidement à 100°: il se forme du chlorure de zinc, du métaphosphate de zinc et une substance rouge qui serait l'*oxyde de phosphore :* il présente tous les caractères et la composition de celui qui a décrit Le Verrier.

D'après M. Reinitzer et Goldschmidt (même mémoire), le phosphore décompose l'oxychlorure vers 250° en donnant du trichlorure et de l'oxyde de phosphore :

$$4Ph + PhCl^5O^2 = 2Ph^2O + PhCl^3.$$

L'oxychlorure de phosphore peut être changé en trichlorure sous l'influence du charbon (M. Riban) :

$$PhCl^5O^2 + 2C = PhCl^3 + 2CO.$$

Il suffit, pour réaliser cette réaction, de faire passer l'oxychlorure en vapeur sur une longue colonne de charbon de bois porté au rouge, dans un tube en verre de Bohême. Il se dégage soit de l'oxyde de carbone pur, soit ce même gaz mêlé d'un peu d'acide carbonique, suivant la longueur de la colonne de charbon et sa température, ainsi qu'il était facile de le prévoir.

Combinaisons de l'oxychlorure de phosphore aux chlorures métalliques (Casselmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLVIII, page 215). — Par le simple mélange, l'oxychlorure de phosphore donne des combinaisons avec divers chlorures métalliques, par exemple :

Avec le chlorure d'aluminium: $Al^2Cl^3,PhCl^5O^2$.
Avec le chlorure de magnésium: $MgCl,PhCl^5O^2$.
Avec le bichlorure d'étain : $2SnCl^2,PhCl^5O^2$.

Préparation. — I. — M. Wurtz a le premier obtenu l'oxychlorure de phosphore par l'action ménagée de l'eau sur le perchlorure de phosphore. (*Annales de chimie et de physique*, année 1847, 3e série, tome XX, page 477.)

« On abandonne du perchlorure de phosphore dans un flacon mal bouché, ou « dans un ballon à long col, dans lequel on introduit en même temps un tube « rempli d'eau. De cette manière, le perchlorure se trouve exposé à une atmosphère « de vapeurs aqueuses, et se résout peu à peu en un liquide, en dégageant conti- « nuellement de l'acide chlorhydrique:

$$PhCl^5 + 2HO = PhCl^5O^2 + 2HCl.$$

« Dès que le perchlorure a disparu, on soumet le liquide à la distillation, en « ayant soin de rejeter les premiers produits qui renferment un grand excès d'acide

1. MM. Reinitzer et Goldchsmidt. *Jarhesbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880. p. 273, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1881, tome XXXIV, page 640.

« chlorhydrique. Le point d'ébullition monte rapidement jusqu'à 110°, où il se « maintient. Le chloroxyde passe à cette température. »

II. — La réaction précédente étant très lente, on décompose le plus souvent le perchlorure de phosphore en le distillant avec la moitié de son poids d'acide oxalique complètement desséché; on purifie par la distillation. On recueille ainsi uniquement de l'oxychlorure de phosphore tandis que les autres éléments se dégagent à l'état de gaz : il n'y a pas de résidu d'acide phosphorique si l'acide oxalique a été préalablement privé de toute son eau de cristallisation (Gerhardt, *Annales de chimie et de physique*, année 1853, t. XXXVII, page 293.) La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

$$PhCl^5 + C^4H^2O^8 = PhCl^3O^2 + 2HCl + 2CO + 2CO^2.$$

L'acide oxalique peut être remplacé par l'acide borique.

III. — L'oxychlorure de phosphore peut être également obtenu à l'état de pureté par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phosphorique anhydre :

$$3PhCl^5 + 2PhO^5 = 5PhCl^3O^2.$$

D'après Gerhardt et Chiozza, la réaction se ferait en chauffant les deux corps en tubes scellés (Gerhardt et Chiozza, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXVII, page 290, et *Annales de chimie et de physique*, 3ᵉ série, t. LIII, p. 502). D'après MM. Geuther et Michaelis, elle a lieu simplement à basse température, dans un mélange réfrigérant.

IV. — On peut encore distiller un mélange d'acide phosphorique anhydre et de chlorure de sodium (M. Kolbe et Lautemann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXIII, p. 240) :

$$4PhO^5 + 3NaCl = PhCl^3O^2 + 3(NaO,PhO^5).$$

V. — M. Riban a tout récemment obtenu l'oxychlorure de phosphore en faisant passer un mélange de chlore et d'oxyde de carbone sur un mélange de phosphate tribasique de chaux et de charbon. (*Bulletin de la Société chimique*, séance du 10 mars 1882, et *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 4 décembre 1882, page 1160.)

« L'agent réducteur est l'oxyde de carbone. Le charbon, indispensable, n'intervient pas chimiquement dans la réaction ; on le retrouve sensiblement inaltéré après l'opération ; il agit sans doute comme corps auxiliaire en condensant les gaz et déterminant dès lors l'action chimique, comme cela a lieu pour d'autres réactions encore inexpliquées.

« L'équation totale du phénomène est :

$$PhO^5,3CaO + 6CO + 6Cl = PhCl^3O^2 + 6CO^2 + 3CaCl.$$

« Mais, en réalité, la réaction présente deux phases distinctes. Dans la première, le chlore et l'oxyde de carbone sont employés à la transformation du phosphate

tribasique en métaphosphate de chaux et chlorure de calcium, sans production d'acide phosphorique libre :

$$PhO^5,3CaO + 2CO + 2Cl = PhO^5,CaO + 2CO^2 + 2CaCl.$$

« Dans la seconde période, le mélange gazeux change le métaphosphate en oxychlorure de phosphore, qui distille à partir de ce moment :

$$PhO^5,CaO + 4CO + 4Cl = PhCl^5O^2 + 4CO^2 + CaCl.$$

« Ces réactions s'effectuent dans un bain d'huile, par conséquent à une température relativement basse et tout à fait inattendue, l'oxychlorure de phosphore se formant déjà dans ces expériences, quoique lentement, à la température de 180°. On introduit dans un long tube de verre du noir animal en grains, desséché, qui représente un mélange bien intime et poreux de phosphate de chaux et de charbon. Le tube est maintenu dans un vase plein d'huile portée à la température de 330° à 340°, à laquelle la transformation s'effectue plus rapidement. Puis on fait passer simultanément du chlore et de l'oxyde de carbone, ce dernier fourni par un gazomètre. On recueille l'oxychlorure de phosphore dans un récipient bien refroidi.

« On obtient ainsi du premier jet, et en quelques heures, un poids d'oxychlorure représentant environ les $\frac{3}{4}$ du poids de phosphate de chaux mis en expérience. Alors la réaction se relentit, puis s'arrête, parce que la grande quantité de chlorure de calcium formé obstrue les pores du charbon et empêche la pénétration des gaz. Il suffit, en effet, de lessiver la masse charbonneuse et de la soumettre encore à l'action du mélange gazeux pour arriver à la transformation intégrale du phosphate.

« L'oxychlorure obtenu est à peu près pur ; il suffit de le rectifier pour le débarrasser d'un peu de chlore libre et d'oxychlorure de carbone qu'il tient en di solution, ces deux produits gazeux disparaissant dès la première application de la chaleur. »

Ce mode de production de l'oxychlorure de phosphore réalise la formation d'un grand nombre de composés du phosphore, sans passer par ce métalloïde préalablement isolé. En effet, on a vu tout à l'heure que l'oxychlorure en vapeur, passant sur du charbon chauffé au rouge, donne le trichlorure : celui-ci peut être, comme à l'ordinaire, changé en pentachlorure, et tous les corps chlorés qui précèdent, traités par l'eau, fourniront les acides correspondants du phosphore. Toutes ces préparations peuvent ainsi s'effectuer en partant directement du minerai de phosphore, le phosphate de chaux, à des températures relativement basses qui exigent peu de combustible et n'amènent point la destruction plus ou moins rapide des appareils employés.

OXYCHLOROBROMURE DE PHOSPHORE.

$PhBrCl^2O^2$: formule $PBrCl^2O$ en notation atomique.

Ce composé, obtenu par M. Menschutkine, montre bien l'analogie de fonctions chimiques du chlore et du brome, puisque l'un peut être remplacé par l'autre dans l'oxychlorure de phosphore.

Propriétés. — Liquide limpide, très réfringent, bouillant à 155-157°. Densité à zéro = 2,06.

L'eau le décompose en donnant de l'acide phosphorique.

Préparation. — (M. Menschutkine, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXXXIX, page 343, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1866, tome VI, page 481). A été obtenu en faisant réagir le brome sur le *chlorure éthylphosphoreux :*

$$PhCl^2(C^4H^5)O^2 + Br^2 = C^4H^5Br + PhBrCl^2O^2.$$

Le chlorure éthyl-phosphoreux se prépare lui-même en faisant tomber goutte à goutte du protochlorure de phosphore dans l'alcool absolu.

OXYCHLORURE PYROPHOSPHORIQUE.

$PhCl^2O^5$: formule $P^2Cl^4O^3$ en notation atomique.

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air, d'une densité égale à 1,58 à 7°. Il bout de 210° à 215°.

A chaque distillation, il se décompose en partie, suivant l'équation :

$$3PhCl^2O^5 = 2PhCl^3O^2 + PhO^5.$$

Il fume à l'air et est décomposé par l'eau en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique ordinaire, ce qu'il faut attribuer au peu de stabilité de l'acide pyrophosphorique.

Préparation. — La préparation de l'oxychlorure pyrophosphorique, indiquée par MM. Michaelis et Geuther, consiste à faire agir le trichlorure de phosphore sur l'acide hypoazotique (MM. Michaelis et Geuther, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome IV, page 766, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, page 231). On fait passer les vapeurs de 20gr d'acide hypoazotique dans 100gr de protochlorure de phosphore placé dans un mélange réfrigérant. Il y a dégagement de gaz. Le produit liquide renferme, outre un excès de protochlorure de phosphore, du chlorure de nitrosyle, de l'acide phosphorique anhydre, de l'oxychlorure ordinaire de phosphore et de l'oxychlorure pyrophosphorique. On sépare ce dernier par rectification.

OXYCHLORURE MÉTAPHOSPHORIQUE.

$PhClO^4$: formule $PClO^2$ en notation atomique.

Propriétés. — Masse sirupeuse, transparente.

Préparation. — On fait réagir à 200° de l'oxychlorure de phosphore ordinaire sur l'acide phosphorique anhydre (M. Gustavon, *Berichte der deutschen chemischen*

Gesellschaft, année 1871, tome IV, page 853, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, page 231) :

$$PhCl^3O^2 + 2\,PhO^5 = 3\,PhClO^4.$$

CHLOROSULFURE DE PHOSPHORE

Sulfochlorure de phosphore, chlorure de sulfophosphoryle.

$PhCl^3S^2$: formule PCl^3S en notation atomique.

Le chlorosulfure de phosphore a été découvert par Serullas, qui a décrit en même temps ses principales propriétés. Il appartient au même type que le chloroxyde de phosphore $PhCl^3O^2$: le soufre a remplacé l'oxygène.

Propriétés. — Liquide incolore, très réfringent, d'une odeur vive et irritante. Sa densité à 22° est 1,67 (M. Torpe). Il bout à 124° (M. E. Baudrimont). Sa densité de vapeur, déterminée par M. Cahours, correspond à 4 volumes; elle est :

à 168° . . . 5,96
à 244° . . . 5,88
à 298° . . . 5,88

Il est soluble dans le sulfure de carbone : il dissout à chaud un peu de phosphore et de soufre.

L'eau le décompose en acide chlorhydrique, hydrogène sulfuré et acide phosphorique, mais à froid la décomposition met plusieurs jours à s'accomplir; elle est plus rapide lorsqu'on chauffe. Il est probable qu'il se forme d'abord de l'acide sulfoxyphosphorique ($PhO^3S^2,3HO$), qui est lui-même ensuite décomposé par l'eau. La réaction définitive est :

$$PhCl^3S^2 + 8HO = PhO^5,3HO + 3HCl + 2HS.$$

L'hydrogène sulfuré, à la température de l'ébullition, donne de l'acide chlorhydrique et du pentasulfure de phosphore (M. E. Baudrimont) : seulement la réaction est d'une excessive lenteur; elle est plus rapide en faisant passer dans un tube chauffé au rouge l'hydrogène sulfuré chargé de vapeurs de chlorosulfure :

$$PhCl^3S^2 + 3HS = 3HCl + PhS^5.$$

La vapeur de chlorosulfure, passant dans un tube chauffé au rouge, se décompose, en grande partie, en chlorure de soufre, chlorure de phosphore et soufre.

L'acide azotique attaque ce corps à froid.

Plusieurs métaux décomposent vivement le chlorosulfure de phosphore en produisant des chlorures métalliques.

La soude en grand excès, réagissant sur le chlorosulfure de phosphore, donne du sulfophosphoxyphate de soude (M. Wurtz) :

$$PhCl^3S^2 + 6NaO = 3NaCl + PhO^5S^2, 3NaO;$$

mais si l'on prolonge trop longtemps l'ébullition, ce sel est décomposé ; on a de l'hydrogène sulfuré et du phosphate de soude.

L'alcool donne de l'acide sulfoxyphosphovinique (M. Cloëz).

Préparation. — I. — Serullas obtenait le chlorosulfure de phosphore en faisant arriver de l'hydrogène sulfuré bien sec sur du perchlorure légèrement chauffé ; la réaction est lente, mais elle fournit un produit très pur. (Serullas, *Annales de chimie et de physique*, année 1829, 2e série, tome XLII, page 25.)

II. — Le chlorosulfure de phosphore se forme par l'action directe du soufre sur le trichlorure de phosphore à la température de 130°. (M. L. Henry, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, tome XIII, page 495.)

III. — Une préparation plus facile et plus prompte est fondée sur la réaction du sulfure d'antimoine et du perchlorure de phosphore [1].

On prend un ballon de 2 ou 3 litres de capacité. On y introduit 210gr de perchlorure de phosphore, et on ajoute peu à peu, en 5 ou 6 fois, 115gr de sulfure d'antimoine en poudre fine. Les premières portions ne réagissent que lentement, mais bientôt il y a échauffement et la masse devient liquide ; on ajoute alors une nouvelle dose de sulfure et on refroidit le tout en agitant fréquemment. Sans donner au produit le temps de se refroidir, on le rectifie en recueillant ce qui passe de 125° à 135°. Le liquide obtenu est jaunâtre et retient toujours du chlorure d'antimoine : on l'en débarrasse en y ajoutant une dissolution de sulfure de sodium étendue au vingtième, qui ne réagit pas immédiatement à froid sur le chlorosulfure ; on refroidit le chlorosulfure en l'entourant d'eau froide ou glacée ; on agite à plusieurs reprises. Après quelques minutes de contact, on sépare les deux liquides par suite de leur différence de densité, au moyen d'un entonnoir à robinet ; on sèche avec du chlorure de calcium et l'on rectifie de nouveau. On obtient ainsi environ 120gr de chlorosulfure qu'on enferme dans un flacon à l'émeri et que l'on conserve sous une cloche contenant de la chaux vive.

IV. — On a indiqué encore l'action du phosphore sur le chlorure de soufre S^2Cl. On chauffe ce liquide vers la température de l'ébullition dans un grand ballon, et l'on y ajoute peu à peu de petits morceaux de phosphore en remuant à chaque fois [2].

1. M. R. Weber, *Journal für praktische Chemie*, tome LXXVII, page 65. — M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1861, tome LIII, pages 418 et 517, et tome LV, page 277. La manière d'opérer indiquée ici est celle de M. E. Baudrimont.

2. M. Woehler, *Annales de chimie et de physique*, année 1855, tome XLIV, page 56 ; — M. Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1869, tome LXIII, page 1003 ; — M. Flemming, *Bulletin de la Société chimique*, année 1868, tome X, page 231 ; — M. Flemming purifie le produit en traitant par un peu d'eau qui attaque le protochlorure de phosphore avant le chlorosulfure.

V. — On peut encore mélanger le pentasulfure de phosphore avec le trichlorure; à 150°, en quelques minutes, la combinaison a lieu. (M. Thorpe, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, tome XVI, page 234.)

SULFOCHLOROBROMURE DE PHOSPHORE.

$PhBrCl^2S^2$: formule $PBrCl^2S$ en notation atomique.

Propriétés. — Liquide jaunâtre d'une odeur piquante et aromatique. Commence à bouillir à 150° en se décomposant.

L'eau ne réagit sur lui qu'en vase clos à 150° : on a du soufre, de l'hydrogène sulfuré, des acides phosphorique, phosphoreux, chlorhydrique et bromhydrique.

Préparation. — A été obtenu en laissant tomber du brome dans le composé $PhCl^2(C^4H^5S^2)$. Ce dernier se prépare lui-même par l'action du mercaptan sur le trichlorure de phosphore. (M. Michaelis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome V, page 6, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, page 115.)

AUTRES CHLOROSULFURES DE PHOSPHORE.

On a décrit encore les autres chlorosulfures suivants, dont l'existence même prête à discussion :

Chlorosulfure PhS^4Cl^5, obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le oufre. (M. E. Baudrimont, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, tome II, page 8. — M. Gladstone, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1850, page 276.)

Chlorosulfure $PhS^{10}Cl^4$, obtenu par l'action de l'hydrogène phosphoré sur le chlorure de soufre S^2Cl (Henri Rose).

CHLOROBROMURES DE PHOSPHORE.

CHLOROBROMURE $PhCl^3Br^2$.

Même formule en notation atomique.

Ce chlorobromure est en quelque sorte le chlorobromure normal, dérivé du perbromure $Ph\,Br^5$ par la substitution de 3 équivalents de chlore à 3 équivalents de brome.

Il a été obtenu par l'action directe du brome sur le protochlorure de phosphore à très basse température (M. Wichelhaus, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1868, page 77, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1868, tome X, page 396; — M. Michaelis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*,

année 1872, tome V, page 9, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, page 116). M. Wichelhaus opérait avec un mélange réfrigérant vers — 20° ; M. Michaelis exposait au froid de l'hiver pendant huit jours le mélange de brome et de protochlorure.

D'après M. Michaelis, le corps cristallin que l'on obtient est stable à la température ordinaire : ce n'est que vers 35° qu'il se dissocie en brome et protochlorure. C'est un corps jaune rouge, ressemblant au perbromure de phosphore. L'eau le décompose d'après l'équation :

$$3PhCl^3Br^2 + 6HO = 2PhCl^3O^2 + PhBr^3O^2 + 3HCl + 3HBr.$$

CHLOROBROMURE $PhCl^3Br^8$ (1).

$$PhCl^3Br^8 = PhBr^5,3ClBr.$$

Le protochlorure de phosphore agit très vivement sur le brome. Pour que la réaction soit régulière, il convient de verser progressivement le brome dans le protochlorure et non pas l'inverse; il arrive un moment où l'atmosphère de la cornue dans laquelle on fait l'expérience devient rutilante; l'excès de brome ainsi ajouté est chassé par une distillation au bain-marie à 65°.

Le résidu de cette distillation est un liquide rouge brun, dense, oléagineux, qui cristallise vers 4° ou 5° au-dessus de 0° en aiguilles brunes à reflets métalliques (d'après M. Michaelis il fondrait à 25°). Sa formule est :

$$PhCl^3Br^8 = PhBr^5,3ClBr.$$

Ce corps peut être distillé sans altération au bain-marie, pourvu que la température ne dépasse pas 90° : ses vapeurs sont incolores malgré la grande quantité de brome qu'il contient. Il est soluble dans le sulfure de carbone et, en petite quantité, dans le protochlorure de phosphore. L'eau le décompose en brome et en acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique.

D'après M. Michaelis, l'acide sulfureux anhydre décompose ce corps en donnant de l'oxychlorure de phosphore, du bromure de soufre et du brome libre. Il en conclut que la formule est ($PhCl^3Br^2 + 6Br$), car, avec la formule $PhCl^3Br^8$, on devrait, dit-il, par l'action de l'acide sulfureux, obtenir du chlorure de brome et de l'oxybromure de phosphore.

CHLOROBROMURE $PhCl^2Br^7$.

$$PhCl^2Br^7 = PhBr^5,2ClBr.$$

Ce corps forme des cristaux prismatiques qui se dissolvent à froid dans le protochlorure de phosphore. Ils sont très peu stables : un courant d'air sec et prolongé, le sulfure de carbone, la chaleur les dédoublent en perbromure de phosphore et en

1 M. Prinvault, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25 mars 1872. — M. Michaelis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1872, tome V, page 411, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVIII, page 175.

chlorure de brome. L'eau les décompose instantanément en brome et en acides phosphorique et bromhydrique.

La dissolution dans le protochlorure de phosphore étant portée à l'ébullition, laisse déposer des cristaux jaunes d'un chlorobromure particulier $PhCl^4Br$ qui se produit aussi par l'action directe du chlorure de brome sur le protochlorure; ce corps, que l'on peut écrire $PhCl^3,ClBr$, comme on écrit le perchlorure de phosphore $(PhCl^3,Cl^2)$, est un de ceux qui sont prévus par la théorie donnée par M. Cahours.

Ce chlorobromure $PhCl^2Br^7$ a été obtenu de deux manières (M. Prinvault) :

1° Si l'on distille brusquement au-dessus de 90° le corps $PhCl^3Br^8$, on voit se déposer dans l'allonge et dans le récipient des cristaux prismatiques souvent très beaux et l'atmosphère du récipient est rutilante, ce qui n'arrive pas quand la distillation est ménagée au-dessous de 90°. On égoutte et on sèche rapidement sur une plaque poreuse les cristaux ainsi produits;

2° On peut encore verser progressivement le protochlorure de phosphore dans du brome jusqu'à ce qu'il se forme deux couches dans le ballon où se fait l'expérience. La réaction est assez énergique pour faire entrer le brome en ébullition. Du jour au lendemain, il se dépose par le refroidissement des cristaux magnifiques qui ont quelquefois 2 ou 3 centimètres de longueur.

CHLOROBROMURE $PhCl^3Br^4$.

Ce corps forme des cristaux rouge-rubis, qui sont des prismes doublement obliques, de forme tubulaire.

L'acide sulfureux, d'après M. Michaelis, change ce corps en oxychlorure de phosphore, bromure de soufre et brome :

$$PhCl^3Br^4 + SO^2 = PhCl^3O^2 + SBr^2 + 2Br.$$

L'eau les décompose, comme les précédents, en brome et acides phosphorique, chlorhydrique et bromhydrique.

Chauffés dans un tube fermé à 60°, ils se dédoublent et donnent du protochlorure de phosphore et le chlorobromure $PhCl^3Br^8$, suivant l'équation :

$$2(PhCl^3Br^4) = PhCl^3 + PhCl^3Br^8.$$

Si l'on refroidit le tube, le protochlorure est absorbé de nouveau par le chlorobromure et régénère les cristaux primitifs au bout de quelques jours. Cette réaction constitue un mode de préparation pour le chlorobromure en question.

On l'a trouvé en dissolvant dans le protochlorure de phosphore le chlorobromure $PhCl^2Br^7$ et en versant dans cette solution le chlorobromure $PhCl^3Br^8$; le corps $PhCl^3Br^4$ prend naissance en très peu de temps et se présente en beaux cristaux transparents, tandis que ceux que l'on fait par synthèse directe sont opaques. La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$PhCl^3Br^8 + PhCl^3 = PhCl^2Br^7 + PhCl^4Br$$
$$PhCl^4Br + PhCl^2Br^7 = (PhCl^3Br^4)^2.$$

M. Prinvault, en publiant ses expériences sur les trois derniers chlorobromures de phosphore que nous venons de décrire, a émis, comme conclusion de ce travail, les remarques suivantes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25 mars 1872):

« La production des chlorobromures $PhCl^3Br^8$ et $PhCl^3Br^4$ par l'action du brome sur le protochlorure de phosphore, est *en contradiction avec les idées d'atomicité* soutenues par certains chimistes, car d'après eux, le corps possible, dans ces circonstances, est $PhCl^3Br^2$ [1].

« Au point de vue formulaire (je ne dis pas au point de vue chimique), on pourra être séduit par les analogies qu'expriment les formules suivantes :

$$PhH^3O^8 = PhH^2O^7 + HO$$

Acide phosphorique. Acide pyrophosphorique.

$$PhCl^3Br^8 = PhCl^2Br^7 + ClBr.$$

$$2(PhH^3O^4) = PhH^3O^8 + PhH^3$$

Acide hypophosphoreux. Acide phosphorique.

$$2(PhCl^3Br^4) = PhCl^3Br^8 + PhCl^3;$$

et enfin :

$$PhK^3 + O^8 = PhO^5,3KO$$
$$PhCl^3 + Br^8 = PhBr^5,2ClBr. »$$

M. Michaelis, au contraire, considère les composés $PhCl^3Br^4$ et $PhCl^3Br^8$ comme des composés d'addition ou combinaisons moléculaires :

$$PhCl^3Br^4 = PhCl^3Br^2 + Br^2$$
$$PhCl^3Br^8 = PhCl^3Br^2 + 3Br^2.$$

Dans cette hypothèse, ils seraient analogues à la combinaison décrite autrefois par M. Weber ($PhCl^5 + ICl$), et à quelques autres.

CHLOROIODURE DE PHOSPHORE

$PhCl^3I^2$: même formule en notation atomique.

On l'obtient, d'après M. Most, en faisant agir une petite quantité de protochlorure de phosphore sur un grand excès d'iode et en abandonnant le liquide quelques jours à lui-même. On obtient alors une masse solide qu'on débarrasse de l'excès de protochlorure de phosphore au moyen d'un courant d'air sec ; on fait cristalliser dans le sulfure du carbone et l'on obtient de beaux cristaux rouges qui se décomposent à l'air humide. (M. Most, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 275, et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1880, page 2029.)

1. Voir sur ce sujet les considérations développées par M. Geuther et réunies dans le *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1876, p. 204.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX CHLORURES DE PHOSPHORE ET A LEURS DÉRIVÉS.

Gay-Lussac et Thenard, *Recherches physico-chimiques*. (Paris, 1811, 2 volumes), t. II, p. 176.)

Humphry Davy, *Annales de Gilbert*, t. XXXIX, p. 6.

Berzélius, *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, p. 224.

Serullas, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XLII, p. 25.

M. Dumas, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 172.

M. Isidore Pierre, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 5.

M. Thorpe, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXIV, p. 295, et *Bulletin de la Société chimique*. année 1871, t. XVI, p. 234.

M. Henry, *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, t. XIII, p. 495, et *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. II, p. 638.

MM. Troost et Hautefeuille, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1876, t. LXXXIII.

M. Torpe, *Bulletin de la Société chimique*, année 1875, t. XXIV, p. 461.

M. Wichelhaus, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1868, page 77, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1868, tome X, page 396.

M. Michaelis, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XV, p. 182, 186, et t. XVI, p. 186, 233; année 1872, t. XVII, p. 114 et 205, et t. XVIII, p. 175 et 441.

M. Geuther, *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, t. XVII, p. 116, et année 1874, t. XXI, p. 534.

MM. Michaelis et Geuther, *Bulletin de la Société chimique*, année 1871, t. XVI, p. 231 et 233.

M. Wurtz, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXIV, p. 288, et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 472.

M. Cahours, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XX, p. 369, et t. XXIII, p. 329.

M. Henri Sainte-Claire Deville, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1866, t. LXII, p. 1157, et année 1873, t. LXXVI, p. 601, t. LXIII, p. 18, et t. LXXXIV, p. 713.

M. Wanklyn et Robinson, *Proceedings of the Royal Society*, t. XXII, p. 507; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1863, t. LVI, p. 547, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1863, p. 249.

MM. Person et Bloch, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXVIII, p. 86 et 389.

M. Gladstone, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXV, p. 345, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1849, p. 243, année 1850, p. 276, et *Annuaire de chimie de Millon*, année 1851, p. 65.

Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1853, tome XXXVII, page 285.

M. H. Schiff, *Annalen der Pharmacie und Chemie*, t. CII, p. 111, t. CVI, p. 116; et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1857, t. CIV, et année 1858, t. LXXIV.

M. R. Weber, *Annales de Poggendorff*, t. CVII, p. 375.

M. E. Baudrimont, *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864, et *Annales de Chimie et de Physique*, année 1864, 4e série, t. II.

M. Riban, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 4 décembre 1882, page 1160.

M. Privault, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 25 mars 1872.

Serullas, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1829, 2e série, t. XLII, p. 25.

M. Woehler, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1855, t. XLIV, p. 56.

M Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1866, t. LXIII, p. 1003.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC LE BROME

Les combinaisons du phosphore avec le brome, découvertes par Balard, sont complètement parallèles aux combinaisons du phosphore avec le chlore. On connaît :

Le protochlorure $PhBr^3$, liquide à la température ordinaire;
Le perchlorure $PhBr^5$, solide à la température ordinaire.

30

La combinaison a lieu à froid; elle se fait avec violence : de petits morceaux de phosphore jetés sur du brome peuvent produire une explosion dangereuse. Il est donc nécessaire d'employer quelques précautions en préparant ces composés.

PROTOBROMURE DE PHOSPHORE

(*Tribromure de phosphore, bromide phosphoreux*)

$PhBr^3$: même formule en notation atomique.

Propriétés. — Liquide incolore, fumant à l'air, ne se solidifiant pas à — 13°,6 : bout à 175°,3 (Isidore Pierre). Il est plus lourd que l'eau : sa densité à 0° est 2,92. Il dissout facilement le phosphore et l'iode.

La propriété chimique fondamentale du protobromure de phosphore est sa décomposition par l'eau. C'est ainsi que l'on prépare l'acide bromhydrique; la réaction est lente à 8°, très rapide vers 25° :

$$PhBr^3 + 6HO = PhO^5,3HO + 3HBr.$$

Le chlore décompose le protobromure de phosphore en mettant le brome en liberté :

$$PhBr^3 + 3Cl = PhCl^3 + 3Br.$$

L'oxygène sec chasse facilement, dès 200°, le brome de sa combinaison avec le phosphore : il y a inflammation (M. Berthelot, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LXXXVI, page 861). La réaction se conçoit facilement d'après l'étude des quantités de chaleur produites dans les combinaisons, car :

$$PhBr^3 + O^5 = PhO^5 + Br^3 \text{ gaz, dégagerait à froid } 127\,300 \text{ calories.}$$

Préparation. — Le protochlorure de phosphore s'obtient par l'union directe du brome sur le phosphore maintenu en excès : il faut seulement prendre quelques précautions parce que la réaction est extrêmement vive.

I. — On peut sur du phosphore ordinaire laisser tomber du brome goutte à goutte. Balard recommande de placer le phosphore dans un long tube vertical, effilé à sa partie inférieure; de cette manière, le bromure formé s'écoule immédiatement. On peut également faire passer un courant d'acide carbonique sec dans du brome de manière à l'entraîner à l'état de vapeurs qu'on fait arriver sur du phosphore desséché (M. Lieben).

II. — On dissout séparément le brome et le phosphore dans le sulfure de carbone, on verse lentement la dissolution de brome dans celle de phosphore et l'on évapore. (M. Kékulé, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXXX, page 16.)

III. — On peut enfin substituer au phosphore ordinaire le phosphore rouge : la réaction est alors moins vive. On place le phosphore rouge dans un ballon fermé par un bouchon muni de deux trous : l'un des trous est muni d'un tube qui communique avec un réfrigérant ascendant ; l'autre trou porte un tube en verre soudé à un entonnoir et présentant un robinet en verre qui permet de faire tomber du brome goutte à goutte sur le phosphore rouge. La première action est très vive et accompagnée de dégagement de chaleur et de lumière, mais bientôt la combinaison se fait tranquillement. On termine par une distillation (M. Schorlemmer).

PERBROMURE DE PHOSPHORE

(*Pentabromure de phosphore, bromide phosphorique*)

$PhBr^5$: même formule en notation atomique.

Propriétés. — Corps solide, fumant à l'air. Il est ordinairement d'un beau jaune, mais si, après l'avoir chauffé, on le laisse refroidir très lentement, il devient rouge (M. E. Baudrimont, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LIII, page 404). Il existe donc deux états isomériques du perbromure de phosphore : la modification rouge passe à la modification jaune par un frottement un peu énergique ; la même transformation s'effectue par un refroidissement brusque.

Le perbromure de phosphore se volatilise sans se fondre, mais cette volatilisation est accompagnée d'une décomposition en protobromure et brome libre, qui, à moins de précautions spéciales, se recombinent dès que le mélange se refroidit :

$$PhBr^5 = PhBr^3 + 2Br.$$

Cette dissociation qui a fait l'objet de tant de discussions pour le perchlorure de phosphore est des plus nettes pour le perbromure. Elle est mise en évidence tout d'abord par la couleur caractéristique des vapeurs de brome. D'ailleurs si l'on met du perbromure de phosphore dans un ballon bien sec, maintenu à la température de 100° par un bain-marie et muni d'un condenseur, puis que l'on fasse arriver un courant d'acide carbonique sec, le brome se trouve complètement enlevé par le gaz, et l'on obtient comme résidu le protochlorure, liquide, bouillant à 175°.

La propriété chimique fondamentale du perbromure de phosphore est sa décomposition par l'eau ; il se forme de l'acide phosphorique et de l'acide bromhydrique :

$$PhBr^5 + 5HO = PhO^5 + 5HBr.$$

Préparation — Pour obtenir le perbromure de phosphore, on peut faire réagir directement 5 équivalents de brome sur 1 équivalent de phosphore, mais le procédé le plus simple consiste à partir du protobromure de phosphore préparé à l'avance : en le laissant avec 2 équivalents de brome dans un flacon bouché à l'émeri, il se change au bout de quelques jours en perbromure.

OXYBROMURES DE PHOSPHURE

Aux trois oxychlorures de phosphore doivent correspondre trois oxybromures, dérivés des trois acides phosphoriques :

$PhO^5,3HO + 3HBr - 3H^2O^2 = PhBr^3O^2$ oxybromure phosphorique;
$PhO^5,2HO + 2HBr - 2H^2O^2 = PhBr^2O^3$ oxybromure pyrophosphorique;
$PhO^5,HO + HBr - H^2O^2 = PhBrO^4$ oxybromure métaphosphorique.

On n'a obtenu jusqu'ici que le premier de ces corps.

OXYBROMURE.

$PhBr^3O^2$, soit $PBr^3\Theta$ en notation atomique.

Propriétés. — Corps cristallisé en lamelles à peu près incolores, fumant à l'air. Densité à l'état solide : 2,82 (M. Ritter). Fond à 45-46° d'après M. Ritter, à 55° d'après M. E. Baudrimont. Bout à 195° : sa densité de vapeur correspond bien à la formule $PhBr^3O^2 = 4$ volumes.

Est soluble dans le sulfure de carbone, le chloroforme, l'éther et l'essence de térébenthine.

Il ne se mêle pas à l'eau, mais elle le change lentement en acide bromhydrique et en acide phosphorique (M. Gladstone).

L'hydrogène sulfuré réagit sur lui en donnant du bromosulfure de phosphore.

Préparation. — Elle est calquée sur celle de l'oxychlorure.

I. — Action lente de l'air humide sur le perbromure de phosphore (M. Gladstone).

II. — Action de l'acide acétique sur le perbromure de phosphore (M. Ritter, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XCV, page 210, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1855, page 301) :

$$C^4H^4O^4 + PhBr^5 = PhBr^3O^2 + C^4H^3O^2Br + HBr.$$

III. — Action du perbromure de phosphore sur l'acide oxalique bien desséché (M. E. Baudrimont, *Thèses pour le doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864) :

$$PhBr^5 + C^4H^2O^8 = PhBr^3O^2 + 2HBr + CO + CO^2.$$

La réaction s'établit facilement : quand elle est terminée, on distille.

BROMOSULFURES DE PHOSPHORE

On conçoit l'existence de trois bromosulfures de phosphore correspondants aux trois oxychlorures :

$PhBr^3S^2$ bromosulfure phosphorique ;
$PhBr^2S^3$ bromosulfure pyrophosphorique ;
$PhBr\,S^4$ bromosulfure métaphosphorique.

BROMOSULFURE DE PHOSPHORE PROPREMENT DIT.

(*Orthobromosulfure ou orthosulfobromure*)

$PhBr^3S^2$, soit PBr^3S en notation atomique.

Propriétés. — Corps solide, jaune-citron, à odeur piquante. Il forme des octaèdres réguliers qu'on obtient très-bien cristallisés par dissolution dans le protochlorure de phosphore ou dans le sulfure de carbone.

Il fond à 38 ou 39° en un liquide qui, malgré le refroidissement, reste longtemps avant de se solidifier. (M. Mac-Yvor donne 36°,4 comme point de fusion.)

Chauffé progressivement, il se colore en brun et distille entre 175° et 215° en se décomposant en partie. Densité à 17° = 2,85 (M. Michaelis).

Il se dissout dans le sulfure de carbone, l'éther, le chlorure et le bromure de phosphore. Il dissout le soufre.

Il fume à l'air : cependant l'eau froide ne le décompose que lentement. D'après M. Michaelis, il se forme du soufre libre, de l'acide bromhydrique, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide phosphoreux. On a décrit un hydrate ($PhBr^3S^2 + 2HO$) qui fond à 35° en se dissociant.

Avec l'alcool, on obtient l'éther triéthylique de l'acide sulfoxyphosphorique.

Les réactions du bromosulfure de phosphore sont absolument parallèles à celles du chlorosulfure (M. E. Baudrimont).

Préparation. — I. — On fait réagir l'hydrogène sulfuré sur le perbromure de phosphore[1].

II. — On fait réagir le soufre sur le protobromure de phosphore bouillant. On traite le produit brut par de l'eau froide qui décompose le protobromure en excès. (M. E. Baudrimont.)

III. — On ajoute goutte à goutte, en refroidissant, 8 parties de brome à un mé-

1. Le produit ainsi obtenu est mélangé de perbromure de phosphore : on peut l'en débarrasser en traitant par l'eau à 40° qui décompose le perbromure : on exprime le bromosulfure dans du papier et l'on sèche dans le vide (M. Mac-Yvor).

lange de dissolutions de soufre et de phosphore dans le sulfure de carbone (1 partie de soufre et 1 partie de phosphore). On distille le sulfure de carbone et l'on termine en distillant dans un courant d'acide carbonique sec. Une partie du bromosulfure se volatilise et se condense en cristaux dans le col de la cornue. Le reste, étant traité par l'eau, fournit une masse solide qui est un hydrate de bromosulfure d'où l'on peut séparer le bromosulfure anhydre en le dissolvant dans le sulfure de carbone, séchant la solution, et la distillant de nouveau[1].

BROMOSULFURE PYROPHOSPHORIQUE.

(*Sulfobromure pyrophosphorique, bromure pyrosulfophosphorique*).

$PhBr^2S^3$, soit formule $P^2Br^4S^3$ en notation atomique.

Propriétés. — Liquide oléagineux, jaune pâle, d'une odeur piquante et aromatique. Densité à 17° : 2,26.

Traité par l'eau, il donne du soufre, de l'hydrogène sulfuré, de l'acide phosphoreux et un acide phosphorique sulfuré.

Par la distillation, il se décompose en donnant du soufre, du pentasulfure de phosphore et un liquide particulier qui correspond à la formule $PhBr^3S^2$, mais qui paraît être différent du bromosulfure décrit précédemment.

Préparation. — On ajoute, en refroidissant à zéro, 2 parties de brome dissous dans le sulfure de carbone à 1 partie de trisulfure de phosphore arrosé de sulfure de carbone. On distille dans un courant d'acide carbonique sec pour chasser le dissolvant, en évitant de chauffer au delà de 80°. On reprend le résidu par de l'éther anhydre qui laisse une masse visqueuse. La solution éthérée, distillée dans un courant d'acide carbonique bien sec, abandonne le bromosulfure sous la forme d'un liquide oléagineux jaune pâle.

La matière visqueuse insoluble dans l'éther paraît être le bromosulfure métaphosphorique $PhBrS^4$, dû sans doute à la présence du pentasulfure de phosphore dans le trisulfure. (M. Michaelis, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, page 9, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVIII, page 442.)

BROMOSULFURE MÉTAPHOSPHORIQUE.

$PhBrS^4$, soit $PBrS^2$ en notation atomique.

On vient de voir que ce corps paraît avoir été entrevu, comme produit accessoire, dans la préparation du bromure pyrophosphorique.

1. M. Michaelis, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, tome IV, page 777, et tome V, page 4, année 1871, tome XVI, page 202 ; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CLXIV, page 9 ; *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, tome XVII, page 114, et tome XVIII, page 444.

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES BROMURES DE PHOSPHORE ET LEURS DÉRIVÉS.

Balard, *Annales de chimie et de physique*, t. XXXII, p. 337.
Henri Rose, *Annales de Poggendorff*, t. XXVIII, p. 550.
M. Gladstone, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXV, p. 345, et *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1849, p. 243.
Isidore Pierre, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XX, p. 5.
M. E. Baudrimont, *Annales de chimie et de physique*, 4e série, t. II, p. 58, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, tome LIII, page 517, *Thèses de doctorat de la Faculté des sciences de Paris*, février 1864.
M. Michaelis, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIV, p. 9 et *Bulletin de la Société chimique*, année 1872, t, XVII, p. 114 et t. XVIII, p. 442 et 444.
M. Mac-Yvor, *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, tome XXII, page 154.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'IODE

Les combinaisons du phosphore avec l'iode ne correspondent pas complètement à celles du phosphore avec le chlore et le brome. On connaît :

Un biiodure PhI^2.

Un triiodure PhI^3.

On peut remarquer que le biiodure correspond, par sa composition, au phosphure d'hydrogène liquide.

L'existence de ces deux corps, comme composés définis, a été établie par M. Corenwinder. Les autres combinaisons qu'avait cru obtenir Gay-Lussac n'étaient que des mélanges. En effet, les dissolutions correspondant à la composition

$$(5\,I + 2Ph), (4\,I + Ph), (5\,I + Ph)$$

étant convenablement concentrées, ne donnent pas d'autres composés que le biiodure et le triiodure.

Cependant, d'après M. Hampton, l'existence du pentaiodure PhI^5 est très-vraisemblable (M. Hampton, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 275, et *Chemical News*, tome XLII, page 180). Mais les composés PhI^5 ou PhI^4, s'ils existent réellement, sont certainement très instables, car en faisant réagir dans le calorimètre 1 équivalent de phosphore sur 4 et 5 équivalents d'iode, les quantités de chaleur dégagées sont très peu supérieures à celle qui correspond à la formation du triiodure (M. Ogier). Les combinaisons du phosphore avec des nombres croissants d'équivalents d'iode pourraient être sous ce rapport, rapprochées des hydrates salins.

Le phosphore et l'iode pur à l'état solide se combinent dès la température ordinaire avec un grand dégagement de chaleur : l'action a lieu encore à la température de — 24° (M. Gazzaniga).

BIIODURE

(*Protoiodure*).

PhI^2 : même formule en notation atomique.

Propriétés. — Corps solide, rouge orangé clair, cristallisant en longs prismes aplatis.

Fond à 110° en donnant un liquide rouge. Il est soluble dans le sulfure de carbone. Ce dissolvant semble agir chimiquement et former une combinaison qu'on n'a pu encore isoler; c'est du moins ce qui semble résulter de l'étude des quantités de chaleur dégagées (M. Ogier).

D'après des expériences toutes récentes de M. Troost, sa densité de vapeur prise vers 265° est comprise entre 18,0 et 20,2 : la densité calculée pour $PhI^2 = 2$ vol. est 19,7 (M. Troost, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 août 1882). Cette densité de vapeur a été prise sous une pression très faible (de 59 à 90^{mm}), car à la pression ordinaire, l'iodure de phosphore éprouve en se volatilisant une décomposition partielle et donne des vapeurs d'iode et du phosphore rouge.

L'iodure de phosphore est décomposé par l'eau, et attire l'humidité de l'air: il se dégage de l'acide iodhydrique et c'est ainsi que l'on prépare ce gaz. Cette réaction est du reste assez complexe et a donné lieu à diverses discussions. Comme la formule PhI^2 ne correspond pas à celle de l'acide phosphoreux, il est impossible que l'eau ne donne que de l'acide phosphoreux et de l'acide iodhydrique. Souvent on observe la formation de l'iodhydrate d'hydrogène phosphoré, qu'on peut représenter par l'équation :

$$6\,PhI^2 + 30\,HO = 11\,HI + (PhH^3, HI) + 5(PhO^3, 3HO).$$

On constate aussi la formation d'un corps jaune pulvérulent dont la nature a été controversée. Ce serait, d'après divers chimistes, du phosphore insoluble, et la réaction se trouverait ainsi représentée par l'équation suivante :

$$3PhI^2 + 12HO = Ph + 2(PhO^3, 3HO) + 6HI.$$

On a admis aussi la production d'hydrogène phosphoré solide Ph^2H.

M. Gautier paraît avoir résolu cette question par la découverte d'un composé ternaire de phosphore, d'hydrogène et d'oxygène $Ph^5H^3O^2$ que nous avons décrit plus haut (page 359). Il se forme quand on fait agir l'iodure de phosphore sur un excès d'eau vers 80° ou 90° :

$$12\,PhI^2 + 48\,HO = Ph^5H^3O^2 + 24\,HI + 3\,(PhO^5, 3\,HO) + 3\,(PhO^3, 3\,HO) + PhO, 3\,HO.$$

En même temps a lieu une réaction secondaire due à la décomposition partielle du composé formé, et il se dégage une certaine quantité d'hydrogène phosphoré.

Si au contraire on mêle peu à peu l'eau à l'iodure de phosphore en la laissant s'échauffer, il ne se forme aucun précipité; la réaction est alors la suivante :

$$2\,PhI^2 + 10\,HO = 4HI + PhO^3, 3\,HO + PhO, 3\,HO.$$

État allotropique du phosphore contenu dans le biiodure de phosphore. — D'après une expérience que M. Wurtz n'a pas eu le temps d'approfondir, le phosphore contenu dans l'iodure de phosphore *semblerait exister à l'état de phosphore rouge*. C'est en effet du phosphore rouge qui se trouve mis en liberté quand on fait réagir lentement et à froid du mercure sur une dissolution de biiodure de phosphore dans le sulfure de carbone. (M. Wurtz, *Bulletin de la Société Philomathique*, 10 avril 1858.)

On fait dissoudre 1 équivalent de biiodure de mercure dans du sulfure de carbone parfaitement sec et on ajoute 1 équivalent de mercure. La décomposition se fait, même dans l'obscurité. Le mercure se change en iodure rouge et une poudre rouge-brun est mise en liberté. Au bout de deux mois, on la recueille et on la traite par l'iodure de potassium (pour dissoudre l'iodure de mercure); il reste une poudre brune. — Cette substance, projetée sur des charbons incandescents, brûle avec un vif éclat. Elle s'enflamme par le chlore. Elle s'oxyde vivement par l'acide azotique, même très-faible. Exposée longtemps à l'air humide, elle finit par s'acidifier légèrement. Elle est complètement insoluble dans le sulfure de carbone. En la distillant dans un courant d'hydrogène, on en retire de 50 à 80 pour 100 de phosphore ordinaire soluble dans le sulfure de carbone. Cette substance, dit M. Wurtz, « est du phosphore amorphe, enveloppant encore un peu d'iodure de « potassium, et mêlée à une petite quantité de mercure formé sans doute par l'action « de l'iodure de potassium sur quelques traces d'iodure mercureux. »

Cette expérience est d'accord avec plusieurs autres faits analogues. On a vu tout à l'heure que l'iodure de phosphore, en se volatilisant à la pression ordinaire, éprouve une décomposition partielle, et donne des vapeurs d'iode et du *phosphore rouge* (M. Troost). On sait aussi qu'une petite quantité d'iode transforme en phosphore rouge une quantité presque indéfinie de phosphore ordinaire (M. Brodie), ce qui peut s'expliquer par la formation éphémère d'un iodure où le phosphore serait à l'état de phosphore rouge (voir pages 273 et 274).

Préparation. — On préparait autrefois les iodures de phosphore, d'après les indications de Gay-Lussac, par la réaction directe des deux corps simples.

Il est beaucoup plus commode de les prendre à l'état de dissolution dans le sulfure de carbone, le phosphore et l'iode étant dans le rapport de 1 à 2 équivalents ; en refroidissant la dissolution à 0°, elle laisse déposer de beaux cristaux de biiodure de phosphore. On les sépare du sulfure de carbone adhérent par un courant d'air sec ou d'acide carbonique sec (M. Corenwinder). Si l'on ne veut pas de cristaux, on évapore la dissolution tout entière dans un courant d'acide carbonique.

TRIODURE DE PHOSPHORE

(*Periodure*)

PhI^3 : même formule en notation atomique.

Propriétés.— Corps solide, cristallisant en lames hexagonales confuses d'un rouge foncé. Très soluble dans le sulfure de carbone. Il fond vers 55°: chauffé plus fort, il entre en ébullition et il perd une partie de son iode.

Tout récemment, M. Troost a pu déterminer sa densité de vapeur en opérant à une basse pression vers 270° : il a obtenu à très peu près la densité théorique 14,29 qui, avec la formule PhI^3, correspond à 4 volumes. (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 7 août 1882, page 294).

Le triiodure de phosphore se détruit rapidement à l'air humide.

L'eau le décompose immédiatement en acide phosphoreux et en acide iodhydrique; d'après M. Corenwinder, il se déposerait en même temps quelques flocons jaune-orangé.

L'oxygène chasse très facilement l'iode de sa combinaison avec le phosphore: en chauffant, il y même inflammation.

Préparation. — Le triiodure de phosphore se prépare comme le biiodure, en mêlant les dissolutions dans le sulfure de carbone faites avec 1 équivalent de phosphore et 3 équivalents d'iode. Seulement, comme le triiodure est très-soluble dans le sulfure de carbone, il est nécessaire d'évaporer sa dissolution jusqu'à consistance épaisse et de refroidir dans un mélange de glace et de sel marin.

PENTAIODURE DE PHOSPHORE

PhI^5 (?)

D'après M. Hampton, ce corps se produirait en dissolvant le phosphore dans une petite quantité de sulfure de carbone au sein d'une atmosphère complètement exempte d'oxygène et en ajoutant 5 équivalents d'iode. On obtient alors une masse de structure cristalline d'un rouge presque noir, se décomposant vers 50°. (M. Hampton, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, page 275, et *Chemical News*, tome XLII, page 180.)

OXYIODURE DE PHOSPHORE

MM. Biverley et Burton ont décrit récemment un oxyiodure de phosphore dont la formule serait $Ph^5I^6O^{16}$ (?), ou peut-être, d'après d'autres analyses, PhI^2O^4.

Ils l'ont trouvé dans les résidus de la préparation de l'éther éthyliodhydrique et quelquefois de l'acide iodhydrique fumant, mais ils n'ont pas pu encore le reproduire synthétiquement. (MM. Biverley et Burton, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 9 janvier 1882, page 2821, et *Bulletin de la Société chimique*, 5 mai 1882, page 402.)

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX IODURES DE PHOSPHORE.

M. Wurtz, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XLII, p. 150, en note.
M. Gazzaniga, *Bibliothèque universelle de Genève*, t. LIV, p. 186.
M. Ritter, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCV, p. 210.
M. Corenwinder, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, t. XXX, p. 242.
M. Ogier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 10 janvier 1881, p. 85.
M. Hampton, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1880, p. 275, et *Chemical News*, t. XLII, p. 180.
Décomposition du biiodure de phosphore par l'eau : M. Rüdorff, *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. II, p. 637, et *Annales de Poggendorff*, année 1866, tome CXXVIII. — M. A. Gautier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1873, t. LXXVI, p. 173.

COMBINAISONS DU PHOSPHORE

AVEC L'AZOTE

Les combinaisons du phosphore avec l'azote renferment en outre toutes ou presque toutes de l'hydrogène ou de l'oxygène; elles peuvent, en général, être considérées comme des amides dérivés de phosphates ammoniacaux par élimination d'eau.

On sait que les amides sont formés par l'union de l'ammoniaque avec les acides avec séparation des éléments de l'eau; ils diffèrent donc des sels ammoniacaux par les éléments de l'eau. Réciproquement, ils peuvent fixer les éléments de l'eau et reproduire l'ammoniaque et l'acide d'où ils dérivent : cette reproduction des générateurs se fait lentement par l'action de l'eau, plus rapidement en présence des alcalis ou des acides. Nous retrouverons toutes ces propriétés dans les amides de l'acide phosphorique.

On sait qu'avec un acide bibasique tel que l'acide oxalique, on obtient par des déshydratations successives de ses sels ammoniacaux : un amide acide, l'acide oxamique ; un amide neutre, l'oxamide ; enfin des nitriles. Avec un acide tel que l'acide phosphorique, les dérivés amidés sont donc nécessairement très nombreux. On ne les a pas encore obtenus tous. Nous chercherons à réunir ici les principales données acquises aujourd'hui sur ce sujet. Il appartient plus à la chimie organique qu'à la chimie minérale, et, comme le disait Gerhardt, il est de ceux qui contribuent à briser la barrière qu'on cherchait autrefois à établir entre les corps organiques et les corps du règne minéral.

PHOSPHAM

(Azoture de phosphore)

$PhAz^2H$: même formule en notation atomique.

Ce corps a été étudié successivement par Davy, Henri Rose, Liebig, Wöhler et Gerhardt : ce dernier fixa la formule du phospham en montrant que contrairement à ce qu'on croyait jusque-là, il contient de l'hydrogène. On peut le considérer comme le nitrile du sel diammoniacal formé par l'acide phosphorique tribasique :

$$PhO^5, 2AzH^4O, HO - 4H^2O^2 = PhAz^2H.$$

Propriétés. — Le phospham est une poudre blanche, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il est infusible et indécomposable par la chaleur : calciné au rouge au contact de l'air ou de l'oxygène, il se change lentement en acide phosphorique.

L'hydrogène le décompose lentement au rouge ; il se forme de l'ammoniaque et du phosphore qui est mis en liberté.

Le chlore sec, le soufre en vapeurs sont sans action sur lui.

L'acide sulfurique bouillant l'oxyde ; il en est de même de l'acide azotique, mais l'action est lente. Il détone quand il est chauffé avec des azotates.

Chauffé avec un peu d'eau, il dégage de l'ammoniaque et produit de l'acide métaphosphorique :

$$PhAz^2H + 6HO = 2AzH^3 + PhO^5,HO.$$

Le phospham est vivement attaqué par l'hydrate de potasse ou de baryte sous l'influence de la chaleur ; il y a dégagement de lumière ; il se forme un phosphate et il se dégage de l'ammoniaque :

$$PhAz^2H + 3(KO, HO) + 2HO = 2AzH^3 + PhO^5, 3KO.$$

De même, en fondant le phospham avec des carbonates alcalins, on l'attaque et l'on produit des phosphates.

L'hydrogène sulfuré sec le décompose au rouge ; il se produit un sulfure de phosphore et de l'ammoniaque (Pauli).

Certains métaux, le cuivre et le platine par exemple, se changent en phosphures quand on les chauffe avec le phospham ; *le zinc produit de l'ammoniaque, ce qui prouve la présence de l'hydrogène dans le phospham.*

Analyse. — I. — On peut doser l'azote comme dans les corps organiques azotés en chauffant le phospham avec un grand excès de cuivre métallique ; l'azote gazeux se trouve alors mis en liberté.

II. — On dose le phosphore à l'état de phosphate de plomb, en attaquant par l'acide azotique un mélange de phospham et d'oxyde de plomb en excès.

Préparation. — I. — On fait passer sur du perchlorure de phosphore $PhCl^5$ du gaz ammoniac sec jusqu'à refus et l'on calcine au rouge le produit obtenu. Il se dégage du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'hydrogène : l'azoture de phosphore reste comme produit fixe. (Liebig et Wöhler, Gerhardt.)

Dans cette réaction, la formation du phospham paraît précédée de celle d'un composé chloré, la *chlorophosphamide* ($PhCl^5, 2AzH^2$), qu'on n'a pas pu séparer du chlorhydrate d'ammoniaque qui y est mêlé ; ce serait ce corps qui, en se décomposant par la chaleur, donnerait le phospham :

$$PhCl^5 + 4AzH^3 = PhCl^5, 2AzH^2 + 2AzH^4Cl.$$
$$PhCl^5, 2AzH^2 = 3HCl + PhAz^2H.$$

Henri Rose préparait le phospham en saturant lentement avec du gaz ammoniac bien sec du protochlorure de phosphore parfaitement pur, et chauffant le produit obtenu dans un courant d'acide carbonique sec pour volatiliser le sel ammoniac. D'après Gerhardt, le corps ainsi obtenu serait un mélange de phospham $PhAz^2H$, de biphosphamide $PhAzO^2$ et d'un composé chloré particulier.

II. — Le moyen le plus simple pour préparer le phospham consiste à faire réagir le pentasulfure de phosphore sur le sel ammoniac, ou, ce qui revient au même, à chauffer un mélange intime de phosphore rouge, de chlorhydrate d'ammoniaque et de soufre en excès. (M. Pauli, *Annales de chimie et de physique*, 3e série, tome L, page 484.) Il faut, pour que la réaction soit complète, une très longue calcination, car le dégagement de gaz est extrêmement abondant : après avoir échauffé une première fois le mélange, on le laisse refroidir, on le pulvérise pour lui rendre de l'homogénéité et on chauffe de nouveau jusqu'au rouge naissant : on doit recommencer l'opération jusqu'à ce que le sel ammoniac soit entièrement volatilisé. L'opération peut se faire dans une cornue non tubulée munie d'un large tube abducteur plongeant dans un verre contenant du mercure, afin de séparer le mélange de l'air atmosphérique.

PHOSPHOMONAMIDE

(*Biphosphamide de Gerhardt, monophosphamide de Schiff, nitrile phosphorique*).

$PhAzO^2$: formule $P\Theta Az$ en notation atomique.

On peut considérer ce corps comme dérivant par élimination d'eau du sel *mono-ammoniacal* formé par l'acide phosphorique tribasique :

$$PhO^5, AzH^4O, 2HO - 3H^2O^2 = PhAzO^2.$$

Propriétés. — C'est une poudre amorphe, blanche, très-stable, fondant au rouge blanc et se solidifiant par le refroidissement en une masse vitreuse noirâtre.

Elle n'est pas attaquée par l'acide azotique ; elle n'est attaquée ni par le chlore, ni par l'iode, ni par le soufre. Elle fait explosion quand on la fond avec du salpêtre. Fondue avec de la potasse caustique, elle donne de l'ammoniaque et un phosphate tribasique.

Préparation. — Ce corps s'obtient par l'action prolongée de la chaleur à l'abri de l'air sur la phosphodiamide et la phosphotriamide parfaitement sèches; l'expérience se fait dans un long tube de verre fermé à un bout et chauffé au rouge sombre (Gerhardt, Schiff) :

$$PhO^2Az^2H^3 - AzH^3 = PhAzO^2$$
$$PhO^2Az^3H^6 - 2AzH^3 = PhAzO^2.$$

PHOSPHODIAMIDE

(*Phosphamide de Gerhardt, biphosphamide de Schiff*)

$PhAz^2H^3O^2$: formule $PAz^2H^3\Theta$ en notation atomique.

Ce corps représente le résultat de l'élimination de l'eau dans le sel *diammoniacal* formé par l'acide phosphorique tribasique :

$$PhO^5, 2AzH^4O, HO - 3H^2O^2 = PhAz^2H^3O^2.$$

Propriétés. — Poudre blanche, insoluble dans l'eau. Par une ébullition prolongée avec l'eau, elle donne de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque; cette transformation est rendue plus rapide par la présence d'un alcali.

Par l'action prolongée de la chaleur, à l'abri de l'air, ce corps abandonne de

l'ammoniaque et se change en nitrile phosphorique ou phosphomonamide, examinée tout à l'heure :

$$PhAz^2H^3O^2 = PhAzO^2 + AzH^3.$$

S'il y a une quantité même très minime d'eau, le résidu de l'action de la chaleur est l'acide métaphosphorique.

L'acide chlorhydrique, même bouillant, n'attaque point la phosphodiamide.

La plupart des corps oxydants sont sans action; la fusion avec le salpêtre ne l'oxyde que lentement; mais en chauffant avec du chlorate de potasse, il y a détonation.

Préparation. — I. — Ce corps se forme par l'action de la chaleur sur la phosphotriamide, $PhAz^3H^6O^2$:

$$PhAz^3H^6O^2 - AzH^3 = PhAz^2H^3O^2.$$

II. — Le moyen le plus simple de l'obtenir consiste à faire agir de l'eau ou des alcalis hydratés sur la chlorophosphamide (voir page 477, au Phospham) résultant de l'action prolongée de l'ammoniaque sèche sur le perchlorure de phosphore :

$$PhCl^5,2AzH^2 + 2HO = PhAz^2H^3O^2 + 3HCl.$$

Pour faire l'expérience, on fait passer l'ammoniaque sèche sur le perchlorure de phosphore placé dans un long tube : après la première action, on broie la masse blanche obtenue et on la soumet de nouveau à l'action de l'ammoniaque. En délayant dans l'eau, on obtient un liquide qui a bientôt la réaction acide, mais il faut beaucoup de temps pour que la réaction soit complète et qu'on ait la phosphodiamide pure. On peut vérifier sa pureté en chauffant dans un petit tube : il ne doit pas y avoir de chlorhydrate d'ammoniaque sublimé. On dessèche le produit au bain-marie.

PHOSPHOTRIAMIDE

(Triphosphamide de Schiff)

$PhAz^3H^6O^2$, soit formule $PAz^3H^6\Theta$ ou $P\Theta,(AzH^2)^3$ en notation atomique.

Ce corps représente le résultat de l'élimination de l'eau dans le sel *triammoniacal* formé par l'acide phosphorique tribasique,

$$PhO^5,3AzH^4O - 3H^2O^2 = PhAz^3H^6O^2.$$

Propriétés. — Poudre amorphe blanche, inattaquable par l'eau bouillante et par une dissolution de potasse. La potasse fondue la change en phosphate de potasse et en ammoniaque. L'acide sulfurique la décompose à chaud et donne de l'acide phosphorique tribasique et du sulfate d'ammoniaque. Chauffée au rouge blanc à l'abri

de l'air, elle perd de l'ammoniaque et finit par donner la phosphomonamide examinée tout à l'heure (autrement appelée nitrile phosphorique) :

$$PhAz^3H^6O^2 = 2AzH^3 + PhAzO^2.$$

Avec l'acide chlorhydrique et l'acide azotique, l'attaque est lente ; elle est plus rapide avec l'eau régale bouillante.

Préparation. — On fait agir le gaz ammoniac parfaitement sec sur l'oxychlorure de phosphore ; on broie la masse ainsi obtenue, puis on fait passer de nouveau de l'ammoniaque ; on répète ces traitements successifs jusqu'à saturation complète ; on enlève le sel ammoniacal en le dissolvant dans l'eau :

$$PhCl^3O^2 + 6\,AzH^3 = 3AzH^4Cl + PhAz^3H^6O^2.$$

(H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome Cl, page 300, *Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie*, année 1857, page 98, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, tome XIII, page 351.)

SULFOPHOSPHOTRIAMIDE

(*Sulfotriphosphamide de M. Chevrier*)

$PhAz^3H^6S^2$: formule PAz^3H^6S en notation atomique.

Ce corps, décrit par M. E. Baudrimont et surtout par M. Chevrier, est de la phosphotriamide où l'oxygène est remplacé par le soufre.

On peut le considérer comme l'amide de l'acide sulfoxyphosphorique $PhO^3S^2,3HO$:

$$PhO^3S^2,3AzH^4O - 3H^2O^2 = PhAz^3H^6S^2.$$

Aussi on l'obtient par l'action de l'ammoniaque sèche sur le chlorosulfure de phosphore, de la même manière qu'on obtient la phosphotriamide par l'action de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de phosphore.

Propriétés. — Corps solide, amorphe, blanc jaunâtre, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone. Sa densité est 1,7.

Il ne se décompose par la chaleur qu'à partir de 200° ; il se dégage alors du sulfhydrate d'ammoniaque.

L'eau le décompose assez rapidement, surtout à chaud, et le change en acide sulfoxyphosphorique qui disparaît lui-même bientôt.

Chauffé avec la potasse, il donne de l'ammoniaque. L'acide azotique fumant l'attaque assez énergiquement ; on a de l'acide sulfurique et de l'acide phosphorique.

Préparation. — La sulfophosphotriamide s'obtient par l'action du gaz ammoniac sur le chlorosulfure de phosphore :

$$PhCl^3S^2 + 6AzH^3 = 3AzH^4Cl + PhAz^3H^6S^2.$$

Le liquide s'échauffe beaucoup en se solidifiant. Vers la fin de l'expérience, l'absorption est un peu difficile : il est nécessaire de détacher avec un fil métallique les croûtes qui adhèrent aux parois du vase et de chauffer légèrement afin de volatiliser les dernières traces de liquide. Mais il y a action tant que 6 équivalents d'ammoniaque n'ont pas été absorbés par 1 équivalent de chlorosulfure. (M. Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, année 1868, tome LXVI, page 748.)

ACIDE PHOSPHAMIQUE

$PhAzH^2O^4$: formule $PAzH^2\Theta^2$ en notation atomique.

Cet acide représente le résultat de l'élimination de l'eau dans le sel monoammoniacal formé par l'acide phosphorique tribasique (phosphate acide d'ammoniaque), mais cette déshydratation est moins avancée que dans la phosphomonamide :

$$PhO^5,AzH^4O,2HO - 2H^2O^2 = PhAzH^2O^4.$$

Propriétés. — Corps blanc, demi-solide, incristallisable, donnant du phosphate acide d'ammoniaque par l'ébullition.

Chauffé dans un courant d'ammoniac sec, il se change en phospham :

$$PhAzH^2O^4 + AzH^3 = 4HO + PhAz^2H.$$

Phosphamates. — L'acide phosphamique est un acide monobasique:

$$PhAzH^2O^4 = PhAzHO^3,HO.$$

Il donne avec les sels métalliques des précipités d'où l'on peut extraire l'acide. On a décrit les sels de chaux, de fer, de nickel, de cadmium, de cuivre, de plomb. Les sels alcalins sont solubles. Le phosphamate d'ammoniaque $PhAzHO^3,AzH^4O$ forme une masse cristalline radiée soluble.

Préparation. — On fait agir le gaz ammoniac sec sur l'acide phosphorique anhydre :

$$PhO^5 + AzH^3 = PhAzH^2O^4 + HO.$$

La réaction se fait avec un grand dégagement de chaleur : on a un produit ondu, blanc jaunâtre, qui renferme en outre du phosphamate d'ammoniaque. En précipitant par du chlorure de calcium, on a du phosphamate de chaux d'où l'on peut, au moyen de l'acide sulfurique, extraire l'acide phosphamique libre. (M. H.

Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CIII, page 168, et tome CIV, page 327).

ACIDE SULFOPHOSPHAMIQUE

(*Acide thiophosphamique*)

$PhAzH^4S^2O^4$: formule $PAzH^4S\Theta^2$ ou $PS,(AzH^2),(\Theta H)^2$ en notation atomique.

Cet acide est un amide acide de l'acide sulfoxyphosphorique, lequel est tribasique,

$$PhO^5S^2,AzH^4O,2HO - H^2O^2 = PhAzH^4S^2O^4.$$

On l'obtient en faisant agir sur le chlorosulfure de phosphore de l'ammoniaque liquide étendue de son volume d'eau. L'analyse des sels formés par cet acide conduit à la formule indiquée ; cet acide est bibasique. (MM. Gladstone et Holmer, *Journal of the Chemical Society*, janvier 1865, page 1, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome IV, page 188.)

ACIDE SULFOPHOSPHODIAMIQUE

(*Acide thiophosphodiamique*)

$PhAz^2H^5S^2O^2$: formule $PAz^2H^5S\Theta$ ou $PS,(AzH^2)^2,(\Theta H)$ en notation atomique.

C'est encore un amide acide de l'acide sulfoxyphosphorique, lequel est tribasique,

$$PhO^5S^2,2AzH^4O,HO - 2H^2O^2 = PhAz^2H^5S^2O^2.$$

On l'obtient en faisant absorber au chlorosulfure de phosphore 4 équivalents de *gaz ammoniac sec*. La formule indiquée résulte de l'analyse des sels métalliques obtenus en précipitant la dissolution obtenue. L'acide libre paraît très instable; le sel de cuivre décomposé par l'hydrogène sulfuré, ou le sel de plomb traité par l'acide chlorhydrique, donne, il est vrai, des liqueurs acides, mais au sein desquelles le soufre se dépose d'une manière continue pendant plusieurs jours. L'acide thiophosphodiamique ne forme pas de précipités avec les sels de fer au maximum ni avec les sels terreux et alcalino-terreux. (MM. Gladstone et Holmer, *Journal of the Chemical Society*, janvier 1865, page 1, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome IV, page 188.)

AMIDES DE L'ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

M. Gladstone a décrit une série d'amides dérivant de l'acide pyrophosphorique. On les obtient en faisant réagir de l'ammoniaque sur l'oxychlorure de phosphore et traitant le produit par l'eau. Voici l'énumération de ces corps. (M. Gladstone, *Journal of the Chemical Society*, tome IV, page 290, et tome VI, pages 64 et 261; *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, tome III, p. 113, et année 1869, tome XII, page 38.)

ACIDE PYROPHOSPHAMIQUE

(*Acide azophosphorique*)

$Ph^2AzH^5O^{12}$: formule $P^2AzH^5\Theta^6$ ou $P^2\Theta^5,(\Theta H)^3,(AzH^2)$ en notation atomique.

Cet acide s'obtient par la transformation spontanée d'une dissolution aqueuse d'acide pyrophosphodiamique, transformation qui s'opère rapidement à chaud, lentement à froid.

ACIDE PYROPHOSPHODIAMIQUE

(*Acide diazophosphorique*)

$PhAzH^5O^5$ ou $Ph^2Az^2H^{\cdot}O^{10}$:
formule $P^2Az^2H^6\Theta^5$ ou $P^2\Theta^3,(\Theta H)^2,(AzH^2)^2$ en notation atomique.

Cet acide représente le résultat de l'élimination de l'eau dans le sel monoammoniacal de l'acide pyrophosphorique :

$$PhO^5, AzH^4O, HO - H^2O^2 = PhAzH^5O^5.$$

Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est un acide bibasique : sa solution neutralisée précipite les sels métalliques.

Chauffé seul, il se change en ammoniac et acide phosphorique anhydre.

Préparation. — I. — Le moyen le plus simple d'obtenir l'acide pyrophosphodiamique consiste à saturer l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac sec à basse température et à traiter le produit par l'eau :

$$PhCl^3O^2 + AzH^3 + 3HO = 3HCl + PhAzH^5O^5.$$

II. — On le produit encore en faisant bouillir la phosphodiamide avec les acides.

ACIDE PYROPHOSPHOTRIAMIQUE

$Ph^2Az^3H^7O^8$: formule $P^2Az^3H^7\Theta^4$ ou $P^2\Theta^3,(\Theta H),(AzH^2)^3$ en notation atomique.

Cet acide forme une poudre amorphe blanche, très peu soluble dans l'eau. Par l'action lente de l'eau et rapidement en présence des acides, il se change en acide pyrophosphodiamique. Il serait tétrabasique.

Pour l'obtenir, on sature l'oxychlorure de phosphore par le gaz ammoniac, et après avoir chauffé le produit, on le reprend par de l'eau, puis par de l'alcool faible.

TÉTRAPHOSPHAMIDES

M. Gladstone a décrit encore divers corps qu'il a extraits de la solution aqueuse du produit obtenu en faisant réagir l'ammoniaque sur l'oxychlorure de phosphore :

Acide tétraphosphodiamique ;

Acide tétraphosphotétramique ;

Acide tétraphosphopentazotique ;

Nous nous contentons de signaler ces corps.

AMIDES DE L'ACIDE PHOSPHOREUX

Ces amides n'ont pas été bien étudiés.

Lorsqu'on traite le trichlorure de phosphore par l'ammoniaque, on obtient une masse blanche qui a probablement pour composition $PhAz^3H^6$.

Cette masse blanche, calcinée à l'abri de l'air, dégage des vapeurs de chlorhydrate d'ammoniaque et du gaz ammoniac ; on a un résidu blanc jaunâtre qui renferme probablement $PhAz^2H^3$ et $PhAz$: ce seraient des amides de l'acide phosphoreux.

CHLORAZOTURE DE PHOSPHORE

(*ou Chloramidure de phosphore, ou Chlorophosphure d'azote*)

$PhCl^2Az$ ou $Ph^3Cl^6Az^3$: mêmes formules en notation atomique.

Ce corps cristallise en tables hexagonales dérivant d'un prisme rhomboïdal droit.

Il est insoluble dans l'eau ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, le chloroforme, mais l'alcool et l'éther semblent l'altérer. Il fond à 110° et bout à 240° (M. Gladstone) ou 250-260° (M. Wichelhaus); il distille dans le vide vers 160°. Il est facilement entraîné par la distillation avec l'eau.

Sa densité de vapeur, déterminée par M. Gladstone, et égale à 12,21, correspond à la formule $Ph^3Cl^6Az^3$.

L'acide azotique ne l'attaque qu'à chaud.

La potasse alcoolique le transforme en acide pyrophosphodiamique et en acide phosphamique.

Préparation. — I. — Il se forme en distillant 1 partie de perchlorure de phosphore avec 2 parties de sel ammoniac ; quoique le rendement soit très faible, ce procédé est, d'après M. Wichelhaus, le meilleur. On purifie le corps obtenu par sublimation.

II. — Il est contenu avec la chlorophosphamide et le chlorhydrate d'ammoniaque dans le produit brut obtenu en faisant agir le gaz ammoniac sur le perchlorure de phosphore ; on le sépare en le dissolvant dans l'éther, qui l'abandonne par l'évaporation en prismes rhomboïdaux :

$$PhCl^5 + AzH^3 = 3HCl + PhCl^2Az.$$

III. — On chauffe doucement un mélange intime de chloramidure de mercure (précipité blanc) et de perchlorure de phosphore : une vive réaction a lieu. Le produit est traité par l'eau : le résidu, bien séché, est épuré par l'éther ou le sulfure de carbone (MM. Gladstone et Holmes, *Journal of the Chemical Society*, juin 1864, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, t. III, p. 113.)

INDICATIONS BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AUX COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'AZOTE.

Phospham. H Davy, *Annalen der Physik, de Gilbert*, t. XXXIX, p. 6.
Henry Rose, *Annales de Poggendorff*, t. XXIV, p. 308, et t. XXVIII, p. 529 ; et *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 48.
Wöhler et Liebig, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XI, p. 139.
Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, année 1846, t. XVIII, p. 188, et année 1847, t. XX, p. 255.
Pauli, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. L, p. 484.
Balmain, *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIV, p. 191.
H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*. t. CI, p. 299.
M. Salzmann, *Bulletin de la Société chimique*, année 1874, t. XXII, page 263

Phosphomonamide, phosphodiamide, phosphotriamide. Gerhardt, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série. année 1846, t XVIII, p 188, et année 1847, t. XX, p. 255.
H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CI, p. 299 ; *Jahresbericht über der Fortschritte der Chemie*, année 1857, p. 98, et *Bulletin de la Société chimique*, avril 1870, t. XV, p. 351.
M. Gladstone, *Bulletin de la Société chimique*, année 1869, t. XII, p. 237, et année 1870, t. XIII, p. 351.

Sulfophosphotriamide. M. Chevrier, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1868, t. LXVI, p. 748.

Acide phosphamique. M. H. Schiff, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CIII, p. 168, et t. CIV, p. 327.

Acides thiophosphamique et triophosphodiamique. MM. Gladstone et Holmes, *Journal of the Chemical Society*, janvier 1865, p. 1 ; et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, t. IV, p. 188.

Amides de l'acide pyrophosphorique et tétraphosphamides. M. Gladstone, *Journal of the Chemical Society*, t. IV, p. 290, et t. VI, p. 64 et 261 ; *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, t. III, p. 115, et année 1869, t. XII, p. 38.

Chlorazoture de phosphore. M. Gladstone, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXXVI, p. 74.

MM. Gladstone et Holmes, *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. II, p. 255 ; et *Bulletin de la Société chimique*, année 1865, t III, p. 113.

M. Wichelhaus, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, année 1870, t. III, p. 163, et *Bulletin de la Société chimique*, année 1870, t. XIII, p. 497.

INDUSTRIE DU PHOSPHORE

Dans l'industrie, le phosphore se prépare d'après les mêmes principes que dans les laboratoires ; on part du phosphate de chaux et l'on profite de l'action réductrice que le charbon exerce soit sur le phosphate acide de chaux, soit sur l'acide phosphorique. Le phosphore qui se dégage à l'état de vapeurs est condensé, soumis à diverses purifications, puis moulé.

Le phosphore ordinaire ainsi obtenu est presque exclusivement employé à la fabrication des allumettes chimiques. En outre, il sert de base à deux fabrications accessoires : celle du phosphore rouge et celle du phosphure de cuivre. Ce dernier produit a aujourd'hui une certaine importance industrielle, à cause de son emploi pour la préparation du bronze phosphoreux.

FABRICATION DU PHOSPHORE ORDINAIRE.

L'industrie du phosphore est, à l'heure qu'il est, monopolisée entre les mains de deux puissantes maisons, l'une, anglaise, celle de M. Allbright et Wilson[1], l'autre, française, celle de MM. Coignet et Cie. La première fabrique environ 350 000 kilogrammes de phosphore par an, la seconde environ 120 000 kilogrammes. Les renseignements que nous avons pu réunir ici sont dus en entier à MM. Coignet et Cie : nous ne saurions trop les remercier de l'obligeance parfaite avec laquelle ils ont

1. La fabrique de MM. Allbright et Wilson est située à Oldbury, près de Birmingham.

bien voulu nous faire visiter leur usine de Lyon, dirigée par M. Jean Coignet, ancien élève de l'École Polytechnique.

La fabrication du phosphore est presque toujours associée à la préparation des engrais phosphatés, qui a pris de si grands développements dans ces dernières années : la matière première est en effet la même dans les deux cas.

L'industrie du phosphore a subi depuis quelques années des modifications importantes dans les procédés d'exécution. Ce sont toujours, au moins en France, les os qui forment la matière première de la fabrication, mais on les débarrasse tout autrement qu'autrefois de la matière organique (osséine) qu'ils renferment en même temps que les sels calcaires[1].

La fabrication actuelle consiste, en France du moins, à traiter les os par de l'acide chlorhydrique extrêmement étendu, de manière à isoler en nature, à l'état d'osséine, la totalité de la matière organique; l'osséine est ensuite changée en gélatine par une cuisson prolongée dans l'eau bouillante; quant à la matière minérale, elle se trouve complètement dissoute par l'acide chlorhydrique. On en précipite l'acide phosphorique, au moyen d'une addition convenable de chaux, à l'état de phosphate *bicalcique*. C'est ce phosphate bicalcique qui sert alors de point de départ pour la fabrication du phosphore. On le traite par l'acide sulfurique : le liquide résultant de cette décomposition est concentré par évaporation et mêlé intimement à du charbon. Le mélange est chauffé dans de grandes cornues analogues aux cornues à gaz. Le phosphore qui distille est condensé dans l'eau : on le purifie par filtration, puis on le moule en petits bâtons que l'on expédie dans des boîtes.

Une autre modification dans la fabrication du phosphore est la tendance à pousser plus avant qu'autrefois la décomposition du phosphate de chaux par l'acide sulfurique. Autrefois, on s'arrangeait de manière à produire du phosphate acide de chaux ($PhO^5,CaO,2HO$). On va aujourd'hui jusqu'à la formation de l'acide phosphorique, ce qui augmente considérablement le rendement. En effet, l'acide phosphorique est complètement décomposable par le charbon : seulement il est très facilement entraîné par les gaz et les vapeurs qui se dégagent. Pour éviter cet inconvénient, on ajoute une substance qui le retient en partie. En réalité, le mélange employé pour la fabrication du phosphore est intermédiaire, par sa composition, entre ceux qui correspondraient à l'acide phosphorique et au phosphate acide de chaux.

De grands progrès ont été réalisés dans la disposition des fours où s'effectue la réaction qui produit le phosphore. On se sert de cornues analogues à celles qui sont employées pour obtenir le gaz d'éclairage. La fabrication tout entière est installée beaucoup plus en grand.

1. Rappelons que M. Fremy a trouvé dans 100 parties d'os calcinés :

Acide phosphorique. . .	40,5
Acide carbonique. . . .	5,5
Chaux	53,2
Magnésie	0,8

ce qui correspond à 85,0 de phosphate de chaux ($PhO^5,3CaO$), 1,7 de phosphate de magnésie et 13,3 de carbonate de chaux. Le phosphate de chaux contient 15,8 pour 100 de phosphore.

Le moulage a été également l'objet de perfectionnements considérables; il se fait maintenant très rapidement et sans aucun danger.

Telle que nous venons de la résumer dans ses grands traits généraux, la fabrication actuelle du phosphore comprend les opérations suivantes :

Traitement des os par l'acide chlorhydrique étendu : extraction de l'osséine;
Production du phosphate bicalcique;
Décomposition du phosphate bicalcique par l'acide sulfurique;
Évaporation du liquide résultant de cette décomposition;
Mélange de la liqueur phosphorique avec le charbon;
Production et condensation du phosphore ordinaire;
Purification du phosphore par filtration;
Moulage.

Examinons successivement ces différentes phases de la fabrication.

Traitement des os par l'acide chlorhydrique étendu. — Telle qu'elle est actuellement organisée en France, la fabrication commence par la séparation de l'osséine et des matières minérales. On l'effectue au moyen d'un acide minéral, en cherchant à atténuer autant que possible l'énergie de cet acide qui altérerait l'osséine et amènerait de très grandes difficultés dans la fabrication de la gélatine. En toute rigueur, il n'y a que l'acide carbonique et l'acide phosphorique qui n'altèrent pas l'osséine : aussi il est possible qu'on ait recours un jour ou l'autre à l'emploi de l'acide carbonique sous pression en présence de l'eau.

L'acide usité aujourd'hui est l'acide chlorhydrique; on le prend extrêmement étendu. Les os sont placés dans de grandes cuves en bois, à double fond, ayant une capacité d'environ dix mètres cubes. Chaque cuve contient 5000 kilogrammes d'os : ils exigent pour leur attaque 5000 kilogrammes d'acide chlorhydrique compté comme pris à 21° de l'aréomètre de Baumé.

Cet acide est placé dans un bassin supérieur où on l'étend d'eau; l'eau acidulée arrive en filet liquide sur le cuvier. L'attaque dure trois jours. Elle est méthodique et se fait dans un groupe de deux cuves placées l'une à côté de l'autre : dans la première on met les os frais et l'on envoie de l'acide qui a déjà circulé dans la seconde. L'acide se rend d'une cuve à l'autre par un tube de communication.

Les os se tassent en s'attaquant. On retire le liquide provenant de la réaction, et le résidu d'osséine est lavé avec grand soin pendant trois jours dans les cuves elles-mêmes, en y faisant arriver de l'eau froide. On utilise les eaux de lavage pour diluer l'acide chlorhydrique destiné au traitement des os.

L'attaque par l'acide a dédoublé la matière première en deux produits distincts : d'un côté un liquide qui est une dissolution de phosphate acide de chaux et de chlorure de calcium; d'un autre côté, l'osséine. Cette dernière est débarrassée par des traitements très soignés de toute trace d'acide. Elle est convertie ensuite en gélatine par une cuisson de 36 heures faite à l'air libre : c'est une fabrication qui s'exécute dans la même usine, mais nous n'avons pas à nous en occuper ici.

Précipitation du phosphate bicalcique. — La dissolution de phosphate acide de chaux provenant de l'attaque des os par l'acide chlorhydrique étendu est utilisée

soit pour la préparation d'engrais phosphatés, soit pour la fabrication du phosphore. Dans ces deux cas on le transforme par une addition convenable de chaux en phosphate bicalcique. Ce corps est cristallin : il se dépose plus rapidement et se lave plus facilement que le phosphate à 3 équivalents de chaux ; en outre, il est entièrement soluble dans le citrate d'ammoniaque, c'est-à-dire qu'au point de vue du commerce des engrais, il est considéré comme étant complètement assimilable.

Le liquide acide, formé de phosphate acide de chaux et de chlorure de calcium, est remonté mécaniquement dans un réservoir placé à un étage supérieur : on fait arriver un lait de chaux préparé d'avance et très étendu. Les quantités respectives des deux corps réagissants sont déterminées par des essais de laboratoire. Le phosphate bicalcique produit se dépose en vingt minutes environ : on soutire le liquide surnageant : on lave le précipité dans la cuve même où il s'est produit au moyen d'un courant d'eau froide qu'on fait arriver d'une manière continue pendant vingt-quatre heures.

Le phosphate est ensuite soumis à l'action de la presse hydraulique pour le débarrasser de la plus grande partie de son eau : on opère comme pour la pulpe de betteraves, en mettant le précipité dans des sacs qu'on empile sous la presse. Il ne reste plus alors qu'à sécher le produit dans une étuve chauffée par les gaz provenant d'un foyer alimenté avec du coke. Cette dessiccation est importante lorsque le phosphate est destiné à la préparation des engrais ; dans ce cas elle doit être complète et cependant ne pas se faire à une température trop élevée, car alors on rendrait une partie du phosphate de chaux insoluble dans le citrate d'ammoniaque. Lorsqu'il s'agit de la fabrication du phosphore, la dessiccation du phosphate n'a pour but que de faciliter le transport d'une usine à l'autre : elle pourrait être supprimée ainsi que la compression, si les opérations qui suivent se faisaient dans le même emplacement que celles qui précèdent.

Le phosphate de chaux ainsi produit par précipitation a la composition suivante, en le considérant comme complètement privé de toute son eau par calcination :

50 pour 100 d'acide phosphorique anhydre;

44 pour 100 de chaux ;

6 pour 100 de matières étrangères (substances organiques, silice, fer, chlorure de calcium, etc.).

Dans ce produit, le rapport moyen de la chaux à l'acide phosphorique, en les supposant anhydres, est 0,88, ce qui correspond, tous calculs faits, à :

1 équivalent de phosphate tricalcique ($PhO^5,3CaO$) ;

3,16 équivalents de phosphate bicalcique (PhO^5, $2CaO,HO$).

Quoique la réaction ait été dirigée de manière à avoir du phosphate bicalcique, le produit obtenu est donc en réalité un mélange de phosphates bicalcique et tricalcique, mais le phosphate bicalcique y domine.

Décomposition par l'acide sulfurique. — Le phosphate de chaux bicalcique est amené dans une grande cuve en bois contenant 2000 kilogrammes de matière : on ajoute une égale quantité d'eau et l'on verse une quantité d'acide sulfurique à 58° Baumé qui a été déterminée à l'avance et qui sera indiquée plus loin. On remue vivement le mélange avec un agitateur manœuvré mécaniquement. En même temps,

on chauffe le liquide avec de la vapeur d'eau, afin que le sulfate de chaux précipité soit plus compact et se rassemble plus facilement : on sait d'ailleurs que le sulfate de chaux, contrairement aux autres sels, est moins soluble à chaud qu'à froid.

La liqueur phosphorique surnageante est soutirée et envoyée aux bassins d'évaporation.

Le précipité de sulfate de chaux est lavé à quatre reprises par décantation dans la cuve même où il s'est produit. On chauffe en même temps à la vapeur. Au bout de 24 heures, les quatre lavages par décantation sont terminés. Les eaux de lavage, recueillies avec soin, sont utilisées pour diluer l'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du phosphate de chaux bicalcique. On peut d'ailleurs rendre le lavage méthodique en employant d'abord de l'eau acide provenant d'une opération précédente, puis de l'eau moins acide, etc.

Les dernières traces du liquide acide mêlé au sulfate de chaux se retirent au moyen d'une essoreuse. Cet appareil est complètement analogue à celui des sucreries, mais un peu plus large (diamètre : un mètre environ) : on lui fait faire seulement 800 tours à la minute, car le poids de matière qu'on y introduit atteint 200 kilogrammes, c'est-à-dire est beaucoup plus fort que dans les sucreries. Le sulfate de chaux est introduit dans une toile posée sur l'essoreuse : on ajoute de l'eau chaude et l'on fait tourner l'appareil pendant vingt minutes.

Le sulfate de chaux sortant de l'essoreuse est employé dans la préparation de divers engrais; il renferme environ 20 pour 100 d'eau et en outre :

0,2 pour 100 d'acide phosphorique anhydre soluble dans l'eau, restant par suite de l'insuffisance des lavages ;

0,8 pour 100 d'acide phosphorique insoluble, c'est-à-dire ayant échappé à l'attaque.

La décomposition du phosphate de chaux par l'acide sulfurique est dirigée de manière à être complète, c'est-à-dire à produire de l'acide phosphorique. La théorie exigerait pour 1 kilogramme d'acide phosphorique supposé anhydre $2^{kg},06$ d'acide sulfurique pris à 58° Beaumé; en pratique on emploie de $1^{kg},90$ à $1^{kg},95$. Quoi qu'on fasse, il reste dans le liquide un peu de phosphate de chaux non décomposé et un peu d'acide sulfurique libre (indépendamment du sulfate de chaux qu'on peut toujours précipiter complètement dans les analyses en ajoutant de l'alcool). En d'autres termes, l'expérience semble indiquer un certain équilibre entre les acides sulfurique et phosphorique.

Le liquide où s'effectue la précipitation du sulfate de chaux peut renfermer environ 14 pour 100 d'acide phosphorique anhydre, 0,5 pour 100 d'acide sulfurique supposé anhydre, et 0,4 pour 100 de chaux. Si l'on voulait supprimer les 0,4 de chaux et n'avoir plus à l'analyse que des traces de chaux, il faudrait aller jusqu'à 1,5 ou 2 pour 100 d'acide sulfurique libre.

Le degré de dilution usité pour l'acide sulfurique a été indiqué par la pratique. Si l'on décomposait le phosphate de chaux par de l'acide sulfurique concentré, on obtiendrait un sulfate de chaux qu'il serait presque impossible de laver : il retiendrait obstinément de l'acide phosphorique qui, dans ces conditions, semble jouer un rôle analogue à celui de l'eau d'hydratation.

Évaporation. — Le liquide phosphorique résultant de la décomposition du phosphate de chaux par l'acide sulfurique est réuni aux eaux de lavage et soumis à l'évaporation. On se sert d'une série de chaudières rectangulaires, qui peuvent avoir environ 2 mètres sur $1^m,20$ et une profondeur de $0^m,30$; elles sont formées de feuilles de plomb, mais soutenues par une chaudière semblable en fonte dans laquelle on les pose pour éviter tout accident. Le chauffage se fait au moyen de deux foyers qui sont alimentés avec de la houille, et dont la flamme est envoyée dans des canaux qui circulent sous les chaudières : dans la dernière, la dissolution atteint une température de 150° environ.

Le produit de l'évaporation est un liquide d'une densité de 55° à 60° à l'aréomètre Baumé : il renferme de 50 à 55 pour 100 de son poids d'acide phosphorique supposé anhydre ; on y trouve environ 2 pour 100 d'acide sulfurique (supposé anhydre) provenant d'une décomposition incomplète. Il a une teinte noirâtre par suite de la présence d'une petite quantité de matières organiques provenant des os.

Ce produit de l'évaporation, malgré sa fluidité, est appelé *miel* par les ouvriers de l'usine : cette dénomination est un souvenir de l'ancienne fabrication au phosphate acide de chaux où le produit avait la consistance du miel. Actuellement il représente, comme on sait, purement et simplement, une dissolution d'acide phosphorique.

Mélange de la liqueur phosphorique avec le charbon. — Le mélange que l'on doit soumettre à l'action de la chaleur pour en retirer le phosphore, se compose essentiellement d'acide phosphorique et de charbon. Mais avec un pareil mélange l'acide phosphorique serait trop facilement entraîné. Il est donc nécessaire d'ajouter une matière inerte qui le retienne au moins par son action physique. En fait, la substance que l'on a été ainsi amené à ajouter à l'acide phosphorique contient de la chaux, et même un peu de silice ; elle rapporte donc de la chaux. Il en résulte que si l'on considérait cette substance comme ayant une action chimique, le mélange servant à la fabrication aurait une composition intermédiaire entre celles qui correspondraient à l'acide phosphorique et au phosphate acide de chaux. La proportion de charbon ajoutée est toujours en excès par rapport à celle qui serait théoriquement nécessaire pour la réduction de l'acide phosphorique (cette quantité théorique serait de 42 de carbone pour 100 d'acide phosphorique anhydre).

Le liquide provenant de l'évaporation s'incorpore très facilement avec le charbon de bois pulvérisé qu'on y ajoute et qui l'absorbe comme tout corps solide fait pour un liquide. Le mélange est trituré sous des meules tournant autour d'un axe vertical : on termine en ajoutant la matière inerte.

La dessiccation du mélange ternaire ainsi obtenu se faisait, jusque dans ces derniers temps, au moyen d'un four à réverbère spécial représenté par la figure ci-dessous (fig. 119). On le chauffait à basse température par un foyer de houille. La sole était formée par une cuvette en fonte. Un ouvrier remuait constamment le mélange.

Dans l'ancienne fabrication avec le phosphate acide de chaux, cette dessiccation donnait lieu à un abondant dégagement d'acide sulfureux, parce que le phosphate acide de chaux retenait beaucoup d'acide sulfurique qui réagissait sur le charbon ;

il n'en est plus de même dans la fabrication actuelle, et la quantité d'acide sulfureux est très minime.

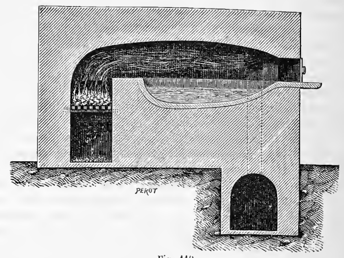


Fig. 119.
Four pour la dessiccation du mélange d'acide phosphorique, de charbon et de matière inerte.
Échelle : 2mm.5 pour 1 mètre.

Le mélange, après avoir été desséché, est introduit aussitôt qu'il est possible dans les fours de décomposition.

Production et condensation du phosphore. — C'est dans la décomposition produisant le phosphore que les plus grands perfectionnements ont été réalisés. Autrefois, la fabrication ressemblait absolument à l'expérience classique de la préparation du phosphore dans les laboratoires. On se servait de grandes cornues en grès que l'on était forcé de casser après chaque opération et qui ne produisaient chacune que de 5 à 6 kilogrammes de phosphore en 72 heures. La disposition de cet appareil, que l'on trouve encore décrit dans tous les ouvrages de chimie, mais qui est complètement abandonné depuis plusieurs années, était celle qui est indiquée par la figure ci-dessous (fig. 120).

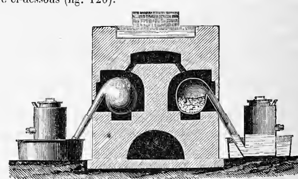


Fig. 120. Cornues employées autrefois pour la distillation du phosphore.

Après différents perfectionnements qu'il nous paraît inutile d'énumérer ici, on s'est arrêté à une disposition presque identique à celle qui est en usage pour la fabrication du gaz d'éclairage. Les cornues sont de grands cylindres en poterie de 2^{m},50 de long, ouverts seulement à l'une de leurs extrémités : on en place cinq dans un même four Les joints sont lutés avec de la terre.

La composition des cornues employées doit être l'objet des plus grands soins. Elles sont fabriquées exprès; celles qui servent à la production du gaz d'éclairage ne résisteraient pas et seraient percées : pour le phosphore, la pâte doit contenir un peu plus de silice. Lorsque les cornues sont bien faites, elles peuvent durer jusqu'à six mois, mais souvent elles manquent dès les premiers jours; dès qu'une fuite se produit, elle s'agrandit rapidement. On sait que, dans la fabrication du gaz, la décomposition de la houille produit des goudrons d'où résulte sur les parois des cornues un dépôt de charbon qui, peu à peu, les rend imperméables; rien de pareil n'a lieu dans la fabrication du phosphore

Le foyer qui chauffe le four est situé du côté opposé à celui où se fait la condensation. Il est alimenté avec de la houille et en consomme 2800 kilogrammes en 72 heures. La température des cornues doit être maintenue entre le rouge vif et le rouge blanc. La distillation du phosphore commence presque immédiatement après le chargement : il se dégage d'abord de la vapeur d'eau, puis de l'oxyde de carbone; il est mêlé d'hydrogène et d'hydrogène phosphoré. Chaque opération dure 72 heures. Au bout de ce temps, on décharge les cornues en ouvrant l'armature à laquelle est adapté le tuyau de distillation; on opère comme pour le coke dans la fabrication du gaz d'éclairage; le résidu est pâteux, moitié fondu, moitié en poudre. La partie pulvérulente formée par l'excès de charbon brûle au contact de l'air. On recharge immédiatement à la pelle une nouvelle quantité de mélange dans la cornue toute chaude. Les deux opérations du chargement et du déchargement durent ensemble environ deux heures.

L'une des principales difficultés de la fabrication vient des obstructions qui se produisent quelquefois dans la condensation et qui sont dues à la formation de phosphore rouge. D'après le procédé breveté employé par MM. Coignet et Cie, on les évite en faisant arriver un jet de vapeur d'eau dans le tuyau vertical qui emmène les vapeurs de phosphore sortant de la cornue. En outre, ce tuyau est fermé à sa partie supérieure par une plaque boulonnée qu'on enlève après le déchargement et qui permet d'y introduire une tige de fer; en la frottant contre les parois, on arrive à enlever les matières adhérentes.

La condensation du phosphore s'effectue en faisant arriver la vapeur dans l'eau. Pour prolonger le contact avec l'eau, on force les gaz à circuler dans un appareil à chicane en fonte représenté dans la figure ci-dessous. Ils s'échappent ensuite dans l'atmosphère en surmontant une pression correspondant à dix centimètres de hauteur d'eau environ. Il n'y a aucun danger d'absorption, comme cela pourrait avoir lieu dans les petits appareils de laboratoire, parce que le four tout entier a une température peu variable et sert comme de magasin de chaleur pour les cornues. Chaque cornue a son appareil à chicane entouré d'un récipient particulier. Tous les récipients d'un même four sont plongés dans une bâche commune en tôle doublée de plomb; un bouchon conique manœuvré par un levier ouvre un trou placé à la partie inférieure du récipient, et l'on fait ainsi écouler le phosphore li-

quide dans la bâche commune d'où on peut le siphonner en une fois. La bâche contient environ 800 litres d'eau. On la chauffe légèrement avec un tuyau amenant de la vapeur pour arriver à maintenir le phosphore fondu.

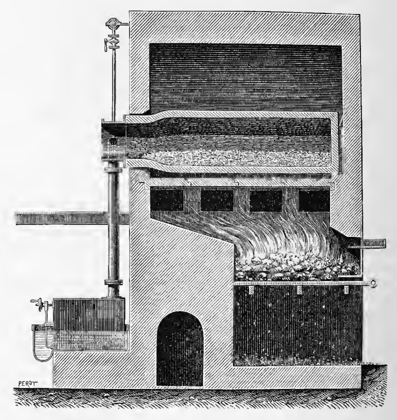


Fig. 121.
Coupe verticale du four servant à la distillation du phosphore et des appareils de condensation.

Échelle : 22mm,5 pour 1 mètre.

Cet appareil de condensation, que nous décrivons conformément au brevet de M. Coignet, pourrait être simplifié.

Chaque cornue produit 40 kilogrammes de phosphore en 72 heures.

La production du phosphore, telle qu'elle vient d'être décrite, donne lieu à deux

sous-produits qu'on utilise. Le résidu provenant du déchargement des cornues est pulvérisé, puis traité par de l'acide sulfurique pour servir à la préparation des engrais phosphatés. L'eau de condensation qui renferme de l'acide phosphorique

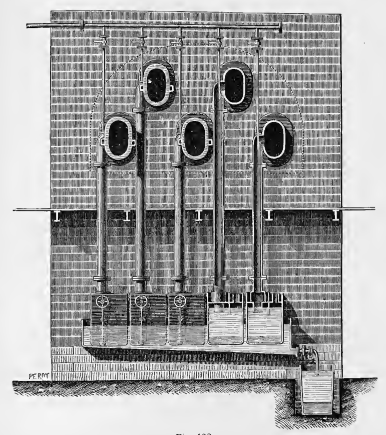


Fig. 122.

Vue de face du four servant à la distillation du phosphore et des appareils de condensation.

Échelle : 22mm,5 pour 1 mètre.

Dans la disposition actuellement adoptée, la vapeur d'eau arrive latéralement au lieu d'aboutir en haut du tuyau comme l'indique la figure.

en dissolution est traitée par de la poudre d'os : on obtient ainsi un produit que l'on désigne dans le commerce sous le nom de *superphosphate double ;* il renferme de 30 à 40 pour 100 d'acide phosphorique anhydre soluble dans l'eau, tandis qu'il n'y en a que de 16 à 18 pour 100 dans les superphosphates ordinaires.

Purification du phosphore. — Le phosphore condensé à la sortie des fours est mêlé de phosphore rouge. On le purifie au moyen de deux filtrations successives, l'une sur du noir animal, l'autre sur une peau de chamois : ces deux opérations s'effectuent sur le phosphore à l'état de fusion, car on s'arrange de manière à le conserver liquide jusqu'au moment du moulage.

I. — La filtration sur le noir animal se fait dans un ou plusieurs cylindres verticaux plongés dans un bain-marie chauffé à la vapeur. Le cylindre contient une couche de noir animal en grains : au milieu de cette couche plonge un tuyau vertical dont la tubulure offre une petite grille métallique. Le phosphore fondu passe donc à travers le noir et reprend son niveau d'après le principe des vases communiquants.

Le transport du phosphore fondu s'effectue sans aucun danger, parce qu'on s'arrange de manière qu'il soit toujours recouvert d'une couche d'eau et que jamais il n'ait le contact de l'air. On se sert d'une bassine semblable aux cylindres ci-dessus et pouvant avoir 0m,60 de diamètre sur 0m,80 de hauteur. Elle est placée dans un bain-marie formé par une cuve métallique concentrique un peu plus grande. On dispose cette bassine à côté de l'appareil de condensation placé devant les cornues, puis avec un siphon que l'on remplit d'eau pour l'amorcer, on fait passer le phosphore liquide de cet appareil dans la bassine. On porte alors la bassine à côté de l'appareil de filtration. On y puise le phosphore liquide avec un poêlon où il se trouve recouvert d'une couche d'eau ; on verse dans l'appareil de filtration en n'inclinant le poêlon que lorsqu'il est plongé entièrement dans l'eau de cet appareil.



Fig. 123. Poêlon servant à puiser et à transvaser le phosphore liquide.

Le phosphore fondu, après avoir traversé à plusieurs reprises le noir animal, a perdu la couleur noire qu'il avait au moment de sa condensation, mais il a encore une teinte jaune qu'on ne peut lui enlever qu'en le faisant passer à travers une peau de chamois.

II. — La filtration sur une peau de chamois s'effectuait autrefois au moyen d'un appareil que nous reproduisons ci-dessous (fig. 124). On mettait le phosphore fondu dans la peau de chamois, on en faisait un nouet bien solide que l'on plongeait dans l'eau chaude ; on comprimait ensuite ce nouet à l'aide d'une capsule de bois sur laquelle on appuyait avec un levier de manière à forcer le phosphore à passer à travers les pores de la peau.

Cet appareil est complètement abandonné.

La peau de chamois dont on se sert aujourd'hui est fixée à la partie inférieure d'un cylindre vertical plongeant dans une bassine remplie d'eau tiède ; elle forme le fond de ce cylindre et on la ferme à sa partie supérieure par un couvercle fortement boulonné (fig. 125). Une tubulure latérale fait communiquer ce cylindre avec un tuyau qui amène l'eau d'un réservoir situé à 4 mètres de hauteur. En introduisant du phosphore fondu dans le cylindre et en fermant le couvercle, le phos-

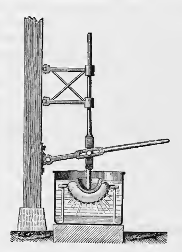


Fig. 124. Appareil employé autrefois pour filtrer le phosphore liquide à travers une peau de chamois.

Fig. 125. Appareil employé aujourd'hui pour filtrer le phosphore liquide à travers une peau de chamois sous pression.

phore se trouve reposer sur le fond en peau tout en étant placé entre deux couches d'eau, et il est soumis en même temps à une pression correspondant à une colonne d'eau de 4 mètres de hauteur : il est forcé ainsi de passer à travers la peau de chamois et cette espèce de filtre très serré retient les dernières particules de phosphore rouge.

On voit que dans ce procédé très ingénieux la pression s'établit dans un appareil qui n'est jamais clos et où le phosphore reste toujours immergé dans l'eau; il n'y a donc pas d'accident possible. D'ailleurs on produit ou l'on règle la pression à volonté en manœuvrant un robinet adapté au tuyau qui communique avec le réservoir supérieur.

Le transport du phosphore se fait avec les précautions déjà indiquées. Le dernier des cylindres où a eu lieu la filtration sur du noir animal est apporté immergé dans un bain-marie, près de l'appareil muni de la peau de chamois. On puise le phosphore fondu avec un poêlon pour le verser dans cet appareil en le maintenant toujours sous l'eau. On maintient d'ailleurs la température vers 60° au moyen d'un tuyau de vapeur.

La perte de phosphore dans les deux opérations de purification qui viennent d'être décrites est de 3 pour 100.

Le résidu des filtrations est mis de côté, et lorsqu'on en a une quantité suffisante, on en extrait le phosphore. Pour cela, on le soumet à la distillation dans une cornue en grès munie d'un appareil de condensation analogue à celui de l'ancienne fabrication. Le phosphore ainsi obtenu est de qualité inférieure. Il est toujours un peu arsenical et a une teinte jaunâtre, même après avoir été soumis aux procédés de purification décrits pour la fabrication courante.

Moulage. — Le phosphore était autrefois livré au commerce sous forme de bâtons ronds de quelques millimètres de diamètre dont le moulage se faisait par aspiration. Le phosphore étant fondu dans l'eau chaude, on y plongeait un tube de verre légèrement conique où l'on faisait monter la substance liquide par aspiration : on avait soin naturellement de laisser dans le tube une couche d'eau empêchant le phosphore fondu de pénétrer dans la bouche de l'opérateur. L'aspiration étant faite, on fermait le tube avec le doigt et on le portait dans l'eau froide; on retirait ensuite le phosphore du tube à l'aide d'une légère secousse : il avait alors la forme de cylindres à section circulaire. Ce procédé était très dangereux, et les ouvriers qui s'en servaient avaient fréquemment des nécroses.

Après différents perfectionnements, MM. Coignet se sont arrêtés à une disposition très ingénieuse qui supprime absolument toute aspiration et qui est admirablement conçue au point de vue de l'hygiène (fig. 126, 127 et 128). Elle consiste à verser le phosphore liquide dans des moules horizontaux en tôle placés sous l'eau tiède et présentant une section triangulaire : en remplaçant l'eau tiède par de l'eau froide, la solidification a lieu et l'on obtient le phosphore sous forme de bâtons prismatiques à section triangulaire.

Le phosphore liquide est transporté de l'appareil de filtration dans l'atelier de moulage avec les précautions déjà décrites. Il est placé dans une petite cuve entou-

rée d'eau dont on maintient la température vers 60° au moyen d'un tuyau de vapeur.

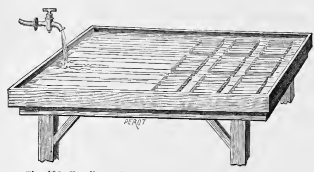


Fig. 126. Vue d'ensemble de l'appareil de moulage du phosphore.



Fig. 127. Coupe verticale de l'un des moules servant à couler le phosphore.

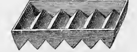


Fig. 128. Vue de l'un des moules servant à couler le phosphore.

On y prélève le phosphore fondu par petites quantités au moyen d'un petit appareil dont la section, étudiée avec beaucoup de soin, est à peu près celle qui est indiquée ci-contre (fig. 129). La substance s'y trouve, comme toujours, recouverte

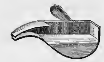


Fig. 129. Appareil pour verser le phosphore dans les moules.

d'eau aux deux extrémités. On verse alors le phosphore fondu dans les moules en portant ce petit appareil dans l'eau du baquet où ils sont disposés et en inclinant légèrement la tranche. L'ouvrier maintient de l'eau tiède dans le baquet pendant le temps qu'il remplit les moules; dès que cette opération est terminée, il la remplace par de l'eau froide en ouvrant un robinet spécial, et la solidification se produit. On renverse les moules dans un bac d'eau froide où l'on réunit tous les bâtons de phosphore ainsi obtenus. On les introduit ensuite dans des boîtes en fer-blanc contenant de l'eau, qui servent pour l'expédition. Il ne reste plus, pour terminer, qu'à sceller ces boîtes au moyen d'une soudure.

L'atelier de moulage est éclairé seulement par un bec de gaz. On n'y laisse

jamais arriver la lumière du jour : sans cela le phosphore se colorerait très rapidement.

L'opération du moulage donne lieu à de curieuses observations sur la surfusion et elles confirment tout à fait les expériences faites à ce sujet dans les laboratoires. Le phosphore fondu dans les moules ne se solidifie pas instantanément lorsqu'on le laisse refroidir, même quand l'on le touche avec le doigt, mais si l'on a préalablement posé le doigt sur du phosphore solide, la prise a lieu immédiatement.

Rendement. — Pour comparer le rendement réel obtenu en pratique au rendement théorique, rapportons tout à l'acide phosphorique introduit supposé anhydre.

Dans l'hypothèse où l'on réduirait l'acide phosphorique pur par le charbon, la théorie donnerait pour rendement $\frac{Ph}{PhO^5} = 43,6$ pour 100 : c'est là le résultat vers lequel on doit tendre en améliorant dans les détails le procédé de la fabrication.

Avec le procédé actuel, tel qu'il vient d'être décrit, le rendement pratique correspond en moyenne à 30 de phosphore pour 100 d'acide phosphorique anhydre introduit : on a même été à 33 pour 100 et l'on espère obtenir encore davantage[1].

Dans la fabrication au moyen du phosphate acide de chaux, le rendement pratique était de 20 à 22 pour 100 par rapport à l'acide phosphorique anhydre, entré à l'usine à l'état de phosphate, et le résidu paraissait avoir une composition intermédiaire entre celles qui correspondent aux formules $PhO^5,2CaO$ et $PhO^5,3CaO$.

On sait que, suivant que l'on adopte l'une ou l'autre de ces formules pour le résidu [2], la réduction est représentée par l'une ou l'autre des deux équations suivantes :

$$2(CaO,PhO^5) + 5C = 5CO + PhO^5,2CaO + Ph$$
$$3(CaO,PhO^5) + 10C = 10CO + PhO^5,3CaO, + 2Ph.$$

Or, dans l'hypothèse où (PhO^5,CaO) donnerait pour résidu $(PhO^5,2CaO)$, cédant ainsi $\frac{1}{2}$ de son phosphore, le rendement théorique serait $\frac{Ph}{2PhO^5} = 21,8$ pour 100.

Dans l'hypothèse où (PhO^5,CaO) donnerait pour résidu $(PhO^5,3CaO)$, cédant ainsi 2/3 de son phosphore, le rendement théorique serait $\frac{2Ph}{3PhO^5} = 29,1$ pour 100.

Avec l'ancien procédé, où l'on grillait les os dégélatinés et où on les transformait ensuite en phosphate acide de chaux, le rendement pratique était seulement de 16 pour 100.

Comparaison des différents procédés employés ou proposés pour la fabrication du phosphore. — Le procédé actuellement en usage consiste, comme

1. Ce rendement se rapporte au phosphore pesé après sa purification.

2. En réalité, c'est la formule $(PhO^5,2CaO)$ que l'on doit admettre pour le résidu théorique de la réaction. En effet, dans un essai en grand, fait avec une cornue renfermant 8 kilogrammes environ de mélange, le phosphate acide de chaux réduit par le charbon a donné $\frac{1}{2}$ du phosphore qu'il contenait et non pas les $\frac{2}{3}$. Le problème est ainsi résolu par la pesée du phosphore condensé, plutôt que par l'analyse du résidu.

on vient de le voir, à prendre des os comme matière première et à associer la fabrication du phosphore à celle de la gélatine, qui a aujourd'hui de très grands débouchés.

Jetons maintenant un coup d'œil sur les autres procédés qui ont été ou qui pourraient être employés pour la fabrication du phosphore.

I. — L'ancienne fabrication consistait à enlever la matière organique jusqu'à ses derniers traces au moyen d'un *grillage*.

Les os contiennent une proportion d'éléments organiques assez forte pour que leur calcination puisse s'effectuer sans avoir besoin de recourir à un combustible étranger, au moins lorsqu'elle est commencée : on les chauffait seulement jusqu'à la température à partir de laquelle la combustion s'entretient d'elle-même.

Dans les usines bien dirigées, on commençait en général par extraire la gélatine des os en les faisant chauffer avec de l'eau dans la marmite de Papin[1]; on grillait ensuite le résidu desséché (*os dégélatinés*) afin de les débarrasser complètement des matières organiques.

Divers systèmes de fours avaient été imaginés pour le grillage.

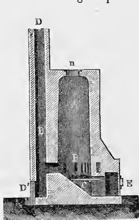


Fig. 150. Four coulant à flamme renversée, proposé par Payen.

A — Four coulant cylindrique.
n — Gueulard supérieur rétréci.
B — Ouvertures mettant en communication l'intérieur du four avec un canal circulaire aboutissant à la cheminée.
C — Grille.

On se servait d'abord de simples fours à manche, analogues aux fours à chaux à travail continu : lorsque la calcination était terminée, on enlevait les os par une ouverture placée à la partie inférieure et l'on introduisait les os frais par l'orifice supérieur : les gaz sortant du four étaient envoyés dans une grande cheminée. Pour diminuer les inconvénients résultant de leur odeur, Payen avait proposé de

1. Il ne faut pas oublier que la préparation de la gélatine n'est possible qu'avec des os frais et bien conservés ; au contraire, pour la fabrication du phosphore avec les os grillés, on peut employer des os déjà anciens, dont l'osséine est plus ou moins décomposée et par conséquent impropre à la préparation de la gélatine.

renverser le tirage, de telle sorte que les os introduits en dernier lieu dans le four soient enflammés, non plus par la flamme de ceux qui commencent à brûler, mais par leur contact avec les matières portées au rouge et par le rayonnement de la chaleur : les gaz qui se produisaient par la distillation se trouvaient alors forcés de passer avec l'air à travers des masses incandescentes d'os, en majeure partie calcinés, et se trouvaient par suite presque complètement brûlés. Cette disposition est représentée par la figure ci-dessus (fig. 130).

Ce grillage, que l'on trouve décrit encore dans les ouvrages de chimie les plus récents, est absolument abandonné aujourd'hui. Il répandait une odeur infecte qui s'étendait à de grandes distances et suscitait des plaintes continuelles. Il correspondait d'ailleurs à une perte notable de matières organiques.

Après le grillage, les os calcinés (ou *os blancs*) étaient pulvérisés dans un moulin à meules verticales ou sous des cylindres cannelés. La poudre d'os obtenue était traitée par l'acide sulfurique de manière à faire passer le phosphore à l'état de phosphate acide de chaux. La dissolution était évaporée, et c'est ce sel solide qu'on réduisait par le charbon : on se servait pour cette réaction de cornues en terre qui étaient analogues à celles de nos laboratoires, et qui ont été décrites plus haut.

M. Fleck avait proposé d'utiliser le résidu de la distillation en le traitant par de l'acide chlorhydrique concentré après l'avoir grillé pour brûler le charbon : on obtiendrait ainsi une nouvelle quantité de phosphate acide de chaux. Mais ce procédé, qui en théorie permet d'extraire presque tout le phosphore contenu dans les os, présente de grands difficultés d'application pratique.

II. — On peut se demander pourquoi les *phosphates minéraux* ne servent pas de matière première à la fabrication actuelle, puisqu'ils coûtent à peu près moitié moins que les os [1]. Divers essais ont été faits dans cette voie par M. Coignet, mais ils n'ont jamais donné de résultats satisfaisants. L'attaque est très difficile ; les lavages des phosphates précipités sont longs et pénibles et ils conduisent à une énorme quantité de liquide à évaporer ; à la distillation le rendement est moindre, à cause de la présence des matières étrangères.

L'emploi des phosphates de chaux naturels est du reste complètement subordonné aux conditions économiques dans lesquelles se trouvent placés les fabricants. Ainsi, en Angleterre, le phosphore est fait principalement avec du phosphate de chaux naturel. MM. Allbright et Wilson le retirent d'une petite île des Antilles dont ils sont propriétaires et où les produits de la végétation payent largement, paraît-il, les frais de l'exploitation souterraine. Il est probable que dans ces conditions le prix des phosphates est tellement faible que la question de rendement devient tout à fait secondaire.

III. — Le procédé à l'*acide chlorhydrique gazeux*, indiqué par M. Cary Montrand [2],

1. Le prix de l'acide phosphorique supposé anhydre est en France (décembre 1882) :

Dans les phosphates minéraux.	de 0fr25 à 0fr30 le kilogramme.
Dans les os.	0,50 le kilogramme.
Dans le phosphate précipité tribasique	0,60 —
Dans le phosphate précipité bibasique (lequel est soluble dans le citrate d'ammoniaque). .	0,70 —

2. *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, t. XXXVIII, p. 864, et *Moniteur scientifique*, année 1857, p. 72.

consiste, comme on sait, à faire passer du gaz acide chlorhydrique sur un mélange de phosphate de chaux des os et de charbon, porté à peu près au rouge blanc. On a comme résidu du chlorure de calcium et le phosphore distille :

$$PhO^5,3CaO + 8C + 3HCl = 3CaCl + Ph + 3H + 8CO.$$

La réaction est très nette, mais elle exige une température très élevée et les vases sont rarement assez résistants. En outre, on a à vaincre toutes les difficultés qui se présentent lorsqu'on veut en grand et d'une manière continue se servir comme réactif d'un courant de gaz.

IV. — *Le procédé à la silice*, indiqué par Wöhler, consiste, comme on le sait, à chauffer un mélange de phosphate de chaux, de silice et de charbon : par exemple, on distillerait le noir animal avec la moitié de son poids de sable siliceux[1]. L'acide phosphorique est déplacé par l'acide silicique, puis réduit par le charbon en phosphore et en oxyde de carbone. On obtient ainsi, au moins d'après la théorie, la totalité du phosphore contenu dans le phosphate primitif.

Différents essais industriels ont été faits dans cette voie, au moyen des appareils servant à la fabrication ordinaire du phosphore. On a toujours été arrêté par les difficultés résultant de la température très élevée qu'exige cette réaction. Il faut des vases beaucoup plus réfractaires qu'on ne peut les avoir en pratique; vases et mélange, tout fond avant qu'on ait un rendement en phosphore satisfaisant.

V. — Le *procédé du haut fourneau*, fondé sur la même réaction chimique que celui de Wöhler, est beaucoup plus pratique (MM. Aubertin, Boblique, Brisson, Serve). On opère absolument comme pour la fabrication de la fonte. On fait réagir le phosphate de chaux, le charbon et la silice, en ajoutant un fondant convenable. (M. Brisson, pour rendre le laitier plus fusible, introduit du carbonate de soude.) L'appareil employé est un petit haut fourneau ou four à manche, muni d'une tuyère; le gueulard est hermétiquement fermé par une soupape conique qui n'est ouverte que de temps à autre, au moment de l'introduction de nouvelles charges. Dans ces conditions, la silice déplace l'acide phosphorique qui est aussitôt réduit par le charbon; toutes les substances solides entrent en fusion à l'état de silicates qui s'accumulent peu à peu dans le creuset du haut fourneau; on en fait de temps en temps la coulée. Les vapeurs de phosphore sortent avec les gaz, absolument comme les gaz combustibles que l'on recueille aujourd'hui, au sortir des hauts fourneaux. On dispose des réfrigérants où le phosphore se condense.

Ce procédé a été essayé en grand en Franche-Comté par M. Serve, et l'on a réellement obtenu du phosphore. Seulement, avec des appareils trop petits, le rendement est très médiocre. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faudrait un appareil d'assez grandes dimensions, un vrai haut-fourneau, ce qui entraîne à de très grandes dépenses. Néanmoins, il est probable que c'est là le procédé de l'avenir.

1. *Annales de Poggendorff*, t. XVII.

FABRICATION DU PHOSPHORE ROUGE.

Le phosphore rouge s'obtient industriellement, comme l'avait indiqué Schroetter, par l'action prolongée de la chaleur sur le phosphore ordinaire; la transformation s'effectue sous la pression atmosphérique et à une température de 240-250° que l'on élève à la fin jusqu'à 280°.

Ancien appareil de Schroetter. — Schroetter avait proposé, pour opérer en grand, l'appareil indiqué par la figure ci-dessous (fig. 131). Le phosphore était placé dans un vase en porcelaine dont le couvercle, maintenu à l'aide d'une vis de pression, laissait passer un tuyau plongeant à son extrémité dans du mercure de ma-

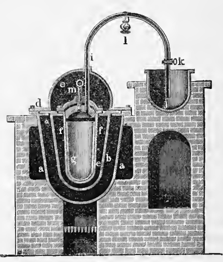


Fig. 131. Appareil de Schroetter pour la fabrication du phosphore rouge.

g Vase en porcelaine contenant le phosphore.
m Couvercle traversé par un tuyau *i*, muni d'un robinet k et plongeant par une de ses extrémités dans du mercure.
ef Bain de sable, chauffé par un bain d'alliage placé entre les deux chaudières en fonte *a* et *b*.

nière à empêcher la production d'une pression supérieure à la pression atmosphérique. Le vase en porcelaine était placé dans un bain de sable chauffé par un bain métallique (parties égales de plomb et d'étain).

Production industrielle du phosphore rouge. — L'appareil de Schroetter a été très simplifié. Le phosphore est placé dans une grande marmite en fonte d'environ 0m,80 de diamètre, où l'on introduit 200 kilogrammes de matière sous une couche d'eau de quelques centimètres de hauteur (fig. 132).

On dispose sur cette marmite un couvercle que l'on maintient avec des vis de pression et qui porte trois trous : dans celle du milieu passe un grand thermomètre à mercure qui indique la température de la masse; le second trou reste

ouvert pendant l'opération, afin de pouvoir introduire une tige de fer et se rendre compte du degré de fluidité de la masse, qui devient de plus en plus pâteuse à mesure que la transformation allotropique s'effectue. Le troisième trou est maintenu bouché, afin d'éviter l'établissement d'un courant d'air qui brûlerait le phosphore. On voit qu'avec la disposition adoptée, l'air ne se renouvelle pas, de sorte que l'oxydation est insignifiante et ne se produit qu'au commencement; en même temps le phosphore restant constamment en communication avec l'atmosphère, il ne peut pas s'établir de pression à l'intérieur de l'appareil.

La marmite en fonte est posée dans une seconde marmite concentrique un peu

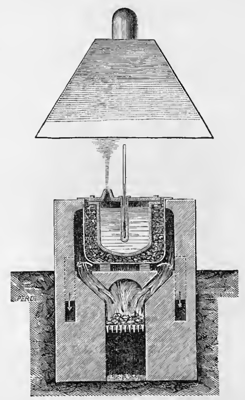


Fig. 152. Appareil actuel pour la fabrication du phosphore rouge.

plus grande, qui est chauffée directement par un foyer alimenté avec du coke. L'espace annulaire compris entre les deux vases est rempli de tournure de fer qui fait fonction de bain de sable. Pour éviter un échauffement trop fort et trop inégal, le foyer est recouvert d'une brique qui préserve le fond des marmites. L'appareil est complété par une hotte en tôle qui produit un bon tirage et laisse échapper les gaz et vapeurs qui se développent pendant l'opération.

La transformation dure douze jours. On chauffe d'abord vers 100° les deux ou

trois premiers jours, afin de chasser l'eau qui recouvre le phosphore introduit et d'éliminer ensuite toute trace d'humidité. On porte ensuite la température vers 240°-250° : c'est alors que se fait la transformation ; on peut la suivre en remuant une tige de fer dans la masse liquide qui perd peu à peu sa fluidité. Les deux ou trois derniers jours seulement, on élève la température à 280°, sans aller jamais au delà.

On a essayé pendant quelque temps d'abréger la transformation ; on la faisait durer trois ou quatre jours seulement en élevant plus rapidement la température jusque vers 280° ; mais on est revenu au procédé qui vient d'être indiqué, car il donne moins de déchet et produit du phosphore rouge ayant une teinte plus convenable.

Trituration et purification du phosphore rouge. — Lorsque la transformation est effectuée, on laisse refroidir complètement la marmite ; on y verse un peu d'eau pour éviter toute oxydation et on la retire du foyer en la manœuvrant avec une grue.

Le phosphore rouge produit est extrêmement dur, très compact, très adhérent et ressemble à l'hématite. On l'enlève, par morceaux, toujours sous l'eau, en l'entaillant avec un ciseau et un marteau.

Le produit obtenu, toujours maintenu dans l'eau, est porté sous un moulin formé de deux meules verticales en fonte d'environ 0m,60 de diamètre que l'on fait tourner à la main. La poussière obtenue est placée sur un tamis de 1 mètre de diamètre qu'on remue dans une cuve pleine d'eau : les parcelles qui ne passent pas sont remises sous les meules. Tout cet appareil est indiqué en détail par la figure ci-dessous (fig. 133).

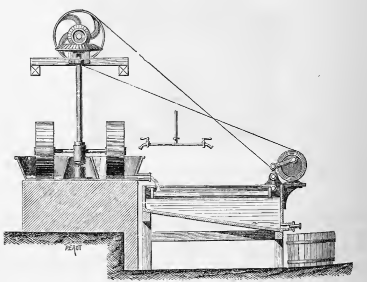


Fig. 133. Appareil pour la trituration et le tamisage du phosphore rouge.

Le phosphore rouge ainsi pulvérisé retient encore un peu de phosphore ordinaire

qui le rendrait inflammable à l'air. On l'en débarrasse en le traitant par une dissolution de soude caustique d'une densité de 15 à 20° Baumé ; on chauffe le mélange au bain-marie dans une marmite en fonte (fig. 134) ; il se dégage de l'hydrogène phosphoré.

On enlève la soude par décantation, puis on lave à l'eau sur une espèce de tamis jusqu'à ce que le liquide soit bien neutre au papier de tournesol rouge.

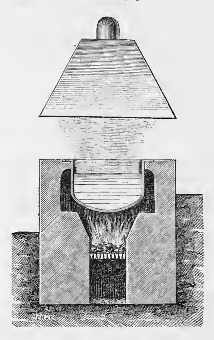


Fig. 134. Appareil pour purifier le phosphore rouge par une dissolution de soude caustique.

Le produit est alors séché sur des plaques en tôle ; en été, on les expose à l'air libre ; en hiver, on les place dans une étuve maintenue à une douce chaleur. On a ainsi le phosphore rouge aggloméré en grumeaux : un ouvrier l'écrase et l'amène à l'état de poudre fine en l'écrasant simplement avec une bouteille en verre qu'on promène à sa surface.

La perte de matière, dans la fabrication du phosphore rouge, est de 2 à 3 pour 100.

La fabrication du phosphore rouge est beaucoup moins importante que celle du phosphore ordinaire. Dans l'usine de MM. Coignet, elle atteint seulement 12,000 kilogrammes par an.

Le principal usage du phosphore rouge est son emploi pour les allumettes suédoises. Les allumettes dites au phosphore amorphe sont beaucoup moins usitées qu'autrefois.

FABRICATION DU PHOSPHURE DE CUIVRE [1].

La production du bronze phosphoreux est devenue depuis quelques années une industrie considérable. Elle a donné lieu à la fabrication du phosphure de cuivre.

Le phosphure de cuivre s'obtient simplement en ajoutant du cuivre en tournures dans les cornues où l'on fait réagir le charbon sur l'acide phosphorique (ou sur le phosphate acide de chaux) pour obtenir le phosphore ordinaire. Le phosphure qui se forme, au lieu de distiller à l'état de liberté, se combine alors au métal. En déchargeant, on trouve le phosphure de cuivre en partie séparé par fusion à l'état de masse homogène, en partie disséminé en morceaux dans le reste du résidu : ces morceaux s'extraient facilement par un simple triage.

Le produit ainsi obtenu est purifié en le fondant dans un creuset. On a alors un beau corps cristallin, à reflets métalliques, qui renferme de 12 à 14 pour 100 de phosphore.

On a proposé récemment de fabriquer le phosphure de cuivre par un autre procédé, en partant du phosphate de cuivre préparé par voie humide. Lorsqu'on le chauffe avec du charbon, il y a réduction et l'on obtient, paraît-il, du phosphure de cuivre qui renferme jusqu'à 24 pour 100 de phosphore.

1. Sur les phosphures de cuivre, voir *Bulletin de la Société chimique*, année 1877, t. XXVII. p. 381 ; année 1878, t. XXIX, p. 46, et année 1879, t. XXXII, p. 504.

ARSENIC

Par M. URBAIN.

As = 75 = 1 vol.

Densité = 5,75.
Cristallise en rhomboèdres.
Densité de vapeur par rapport à l'air = 10,6 (prise à 860°).
— — l'hydrogène = 153 (prise à 860°).
Chaleur spécifique = 0.081.

HISTORIQUE.

L'arsenic était connu des alchimistes. Geber, au huitième siècle, parle de cette substance. Albert le Grand indiqua un procédé pour l'extraire de l'orpiment (sulfure d'arsenic naturel).

Schrœder fit connaître, en 1649, une méthode pour retirer l'arsenic de l'orpiment au moyen de la chaux et de l'acide arsénieux par l'action du charbon.

Brandt et Macquer étudièrent les propriétés de ce corps, qu'ils classèrent parmi les métaux.

ÉTAT NATUREL.

L'arsenic se trouve dans la nature combiné à certains métaux, tels que le cobalt, le nickel, le fer, mais surtout à l'état d'arséniosulfures, notamment le *mispickel*, $FeAs,FeS^2$. On le rencontre assez fréquemment combiné avec le soufre, formant l'*orpiment* et le *réalgar*. Il existe en petite quantité uni à l'oxygène (*arsénolithe*), et aussi à l'état natif en petites masses lamellaires ou concrétionnées. A cet état, il accompagne ordinairement les arséniures de nickel ou de cobalt, ainsi que le sulfure de plomb et le sulfure d'argent. On le trouve particulièrement en gros mamelons dans les Vosges, à Sainte-Marie-aux-Mines, en Saxe à Freyberg, en Bohême à Joachimstal, en Angleterre dans les mines de Cornwall, en Sibérie dans la mine d'argent de Zmeof.

L'arsenic se rencontre toujours en petite quantité dans la pyrite de fer, proba-

blement à l'état de sulfoarséniure et non à l'état de sulfure d'arsenic, car il n'est enlevé par aucun des dissolvants de ce dernier corps.

L'arsenic a été signalé dans certaines eaux minérales, dans celles de Vichy, de Plombières, etc.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'arsenic est un corps solide, d'un gris d'acier, très brillant quand il vient d'être distillé ; par son aspect, il ressemble aux métaux. Il est cassant et se réduit facilement en poudre dans un mortier.

Sa densité est 5,75.

Sa texture est cristalline. On l'obtient facilement par sublimation en beaux cristaux qui sont des rhomboèdres dont l'angle est de 85°,4.

On sublime ordinairement l'arsenic dans les laboratoires en plaçant une certaine quantité de ce corps dans une cornue de grès que l'on chauffe au rouge sombre à sa partie inférieure seulement. L'arsenic se volatilise et vient se condenser sous forme de cristaux dans le dôme et dans le col de la cornue. On adapte au col un bouchon percé d'un petit trou, afin que l'air extérieur ne pénètre pas facilement dans la cornue et n'oxyde pas l'arsenic.

L'arsenic, soumis à l'action de la chaleur à la pression ordinaire, se volatilise vers 300° sans devenir liquide. On peut cependant l'obtenir fondu en le chauffant au-dessous du rouge sombre dans un tube de verre peu fusible scellé à la lampe et enfermé dans un tube de fer dont le diamètre intérieur est égal au diamètre extérieur du tube de verre. De cette façon, ce dernier peut supporter sans se déformer la pression qu'exerce dans son intérieur la vapeur d'arsenic, pression à la faveur de laquelle ce corps peut fondre.

Le point de fusion de l'arsenic est intermédiaire entre celui de l'antimoine et celui de l'argent. Ainsi fondu, l'arsenic n'est plus aussi fragile; il peut être aplati sous le marteau (M. Mallet).

La vapeur d'arsenic est jaune. D'après M. Joubert, elle serait phosphorescente comme la vapeur de phosphore, mais à une température supérieure à 200°. (*Comptes rendus*, t. LXXVIII, p. 1853.)

Sa densité de vapeur à 564° est 10,20 et à 860° 10,57 (MM. H. Deville et Troost). Elle correspond à 1 volume.

Ce corps est insoluble dans l'eau et dans les autres dissolvants neutres.

La chaleur spécifique de l'arsenic est 0,081.

Si l'on fait jaillir entre deux fragments d'arsenic une série d'étincelles, on peut obtenir au spectroscope un spectre dont les principales raies ont pour longueurs d'onde : 616,9 — 611 dans l'orangé, 565,1 — 555,8 dans le vert.

D'après M. Bettendorff, lorsqu'on sublime de l'arsenic dans un courant d'hydrogène sec, on obtiendrait, outre l'arsenic cristallisé, deux modifications amorphes de ce corps, l'une à l'état d'une poudre grise et ténue, l'autre à l'état d'une masse vitreuse noire. En faisant l'opération dans un tube de verre peu fusible, l'arsenic cristallisé se dépose dans le voisinage de la partie chauffée; un peu plus loin se trouve l'arsenic amorphe noir, et enfin, à l'extrémité du tube, l'arsenic pulvérulent, d'abord jaune, mais devenant peu à peu gris. Cette matière pulvérulente est de

l'arsenic pur, comme l'a montré l'analyse ; vue au microscope, elle a l'apparence de petites sphères réunies en chapelets, comme la fleur de soufre. Sa densité à 14° est 4,710. L'acide azotique étendu l'attaque facilement. Chauffée à 360°, elle se transforme brusquement en arsenic ordinaire d'une densité égale à 5,72, en produisant assez de chaleur pour en volatiliser une partie.

La modification vitreuse noire se forme lorsqu'on refroidit la vapeur d'arsenic vers 220° ; on l'obtient plus facilement dans un tube purgé d'air que dans un courant d'hydrogène ; le mieux est de recourber en U l'extrémité du tube à combustion dans lequel on opère et de plonger cette portion recourbée dans un bain d'huile maintenu à 220°. Les vapeurs d'arsenic arrivant dans cette portion du tube s'y condensent. L'opération terminée, le tube en U se trouve tapissé d'un miroir d'arsenic vitreux qui se brise en écailles par le choc. Cette modification constitue également de l'arsenic pur. Sa densité varie entre 4,710 et 4,716 ; chauffée à 360°, elle se transforme avec élévation de température en arsenic cristallisé. L'arsenic vitreux résiste plus aux agents chimiques que l'arsenic cristallisé ; ainsi il se conserve très longtemps inaltéré à l'air humide ; l'acide nitrique étendu l'attaque beaucoup plus difficilement. L'auteur pense que c'est cette modification qui constitue les anneaux de l'appareil de Marsh. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLIV, p. 110.)

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Par ses caractères physiques, l'arsenic ressemble beaucoup aux métaux, mais par ses propriétés chimiques il vient se placer à côté du phosphore, avec lequel il offre de très grandes analogies.

L'arsenic abandonné à l'air s'oxyde superficiellement et se ternit. On le conserve ordinairement dans des flacons complètement remplis d'eau bouillie.

Lorsque l'arsenic est terni à sa surface, on peut lui rendre son éclat primitif en le traitant par une dissolution de chlore, ou, comme l'a indiqué Ludwig, en le chauffant dans un ballon au fond duquel on a placé un peu d'iode : il se sublime de l'iodure et de l'oxyiodure d'arsenic et l'échantillon reprend tout son brillant.

Si l'on chauffe l'arsenic au rouge en présence de l'oxygène, ce corps s'oxyde en donnant une flamme d'un bleu pâle, et se transforme en acide arsénieux, AsO^3.

Quand on projette de l'arsenic pulvérisé sur une brique chauffée au rouge ou sur des charbons incandescents, il se forme des fumées blanches d'acide arsénieux, et en même temps on constate une odeur alliacée caractéristique ; cependant la vapeur d'arsenic et celle de l'acide arsénieux sont inodores. On attribue ordinairement cette odeur à la formation dans ces circonstances d'un composé oxygéné de l'arsenic inférieur à l'acide arsénieux. D'autres chimistes ont émis l'opinion que, par suite de la présence de la vapeur d'eau dans l'air, il pouvait s'être produit des traces d'arséniure d'hydrogène, gaz qui possède cette odeur. Mais quelle qu'en soit la cause, cette odeur n'est perçue qu'autant que l'arsenic s'oxyde ou qu'il y a réduction d'un de ses composés oxygénés.

Un grand nombre de corps simples se combinent aussi directement avec l'arsenic : le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure et la plupart des métaux.

L'arsenic en poudre, jeté dans un flacon rempli de chlore, s'enflamme et produit des vapeurs blanches de chlorure d'arsenic $AsCl^3$.

L'acide chlorhydrique ne l'attaque pas lorsque l'air n'intervient pas, mais si celui-ci peut agir, il y a formation de chlorure d'arsenic.

Traité par l'acide azotique, l'arsenic donne de l'acide arsénique, $AsO^5,3HO$.

Chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide arsénieux et de l'acide sulfureux se dégage.

L'arsenic, fondu avec de l'hydrate de potasse, donne une masse brune, composée d'arséniure de potassium et d'arsénite de potasse; ce mélange, soumis à la calcination, se transforme en arséniate de potasse et en arsenic; au contact de l'eau, il dégage de l'hydrogène arsénié.

Quand on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse avec de l'arsenic, il se forme de l'arsénite de potasse et de l'hydrogène se dégage.

Les combinaisons que l'arsenic forme avec les différents métaux seront décrites lorsqu'on parlera de ces derniers corps. En général les arséniures s'obtiennent difficilement par la réduction des arséniates correspondants; cependant M. Descamps a obtenu des résultats assez satisfaisants en employant comme réducteur le cyanure de potassium (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1022). On prépare le plus souvent les arséniures par l'union directe de l'arsenic avec le métal en chauffant les deux corps dans un courant d'hydrogène avec addition d'acide borique, qui sert de fondant.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'arsenic se reconnaît aux caractères suivants : Soumis à l'action de la chaleur, il se sublime sans fondre; grillé à l'air, il donne des vapeurs blanches d'acide arsénieux en exhalant une odeur alliacée. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique; l'acide azotique le transforme en acide arsénique.

PRÉPARATION.

L'arsenic se retire ordinairement d'un arséniosulfure de fer naturel, nommé *mispickel*, $FeAs,FeS^2$.

Ce composé est chauffé dans des cylindres en terre disposés horizontalement dans un fourneau. La partie ouverte de ces cylindres communique avec des tuyaux en tôle, placés à l'extérieur du four, dans lesquels la vapeur d'arsenic vient se condenser: il reste dans les cornues du protosulfure de fer.

La réaction est la suivante :

$$FeAs,FeS^2 = 2FeS + As.$$

Dans les laboratoires, on prépare souvent l'arsenic en réduisant dans une cornue de grès l'acide arsénieux par le charbon.

USAGES DE L'ARSENIC.

L'arsenic est employé en médecine vétérinaire. On s'en sert aussi pour la destruction des mouches et autres insectes : pour cet usage, on le réduit en poudre fine et on le recouvre avec de l'eau. On admet qu'il agit en se transformant lentement en acide arsénieux à la faveur de l'oxygène de l'air.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'OXYGÈNE

L'arsenic, en se combinant avec l'oxygène, forme deux acides, correspondant aux acides phosphoreux et phosphorique ; ce sont les acides arsénieux AsO^3 et arsénique AsO^5.

Quelques chimistes admettent en outre l'existence d'un oxyde d'arsenic dont serait formée la couche grisâtre qui recouvre l'arsenic exposé à l'air humide. Mais cette substance pourrait fort bien n'être qu'un mélange d'arsenic et d'acide arsénieux, car lorsqu'on la chauffe, ces deux corps se subliment séparément, et d'autre part, traitée par l'eau bouillante, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, elle abandonne de l'acide arsénieux.

ACIDE ARSÉNIEUX

AsO^3.

As	75	75,76		1 vol.
O^3	24	24,24		3
	Éq. = 99	100,00	Éq. en vol. =	1 vol.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'acide arsénieux, nommé aussi *arsenic blanc*, est un corps solide, blanc, sans odeur, présentant une faible saveur âcre. Il se volatilise sans fondre au-dessous du rouge. Sa densité de vapeur est 13,85 ; elle correspond à 1 volume.

Les vapeurs d'acide arsénieux sont inodores, mais quand on projette ce corps

sur des charbons ardents, il y a réduction et on constate l'odeur alliacée dont nous avons parlé à propos de l'arsenic.

Lorsque, dans la distillation de l'acide arsénieux, les parois du vase de condensation se trouvent portées à une température élevée, les vapeurs de cet acide forment en se condensant une couche vitreuse et transparente. On peut obtenir ainsi des plaques incolores qui ont souvent la transparence du cristal.

Conservé pendant quelque temps, même à l'abri de l'air et de l'humidité, cet acide arsénieux *vitreux* perd peu à peu sa transparence à partir de la surface et finit par se transformer en un corps blanc complètement opaque, ayant l'apparence de la porcelaine, ce qui a fait donner à ce produit le nom d'acide *porcelanique*.

Ce dernier est formé par un enchevêtrement de petits cristaux microscopiques, qui sont des octaèdres.

Cette transformation est accompagnée d'un dégagement de chaleur. On peut le mettre en évidence par l'expérience suivante, due à H. Rose. L'acide arsénieux vitreux, dissous dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, cristallise par le refroidissement sous la forme d'octaèdres réguliers, et chaque cristal en se déposant est accompagné d'une émission de lumière. Si l'on agite le flacon où se fait la cristallisation, le nombre des cristaux augmente ainsi que l'intensité de la lumière produite. Lorsque la dissolution se refroidit lentement, les jets lumineux peuvent continuer pendant quarante-huit heures.

L'acide arsénieux opaque, dissous dans l'acide chlorhydrique, n'émet aucune lumière en cristallisant; il en est de même des cristaux provenant du refroidissement d'une dissolution chlorhydrique d'acide vitreux, lorqu'on les redissout dans l'acide chlorhydrique.

Ces observations démontrent donc que l'acide arsénieux vitreux se dissout dans l'acide chlorhydrique à l'état vitreux et ne passe à l'état d'acide opaque qu'au moment même de la cristallisation, et ce changement d'état est annoncé par un dégagement de chaleur, comme cela se présente souvent dans les modifications isomériques des différents corps.

L'acide arsénieux, examiné à l'état vitreux et à l'état opaque, présente dans les deux cas des propriétés différentes.

La densité de l'acide arsénieux vitreux est 3,7385, tandis que celle de l'acide opaque est 3,699 (Guibourt).

L'acide arsénieux vitreux est environ trois fois plus soluble que l'acide opaque; il est également plus soluble dans l'alcool (Bussy). L'acide arsénieux vitreux est soluble dans 25 fois son poids d'eau à 15°; l'acide opaque exige pour se dissoudre 80 fois son poids d'eau.

Par le broyage, l'acide vitreux passe rapidement à l'état d'acide porcelanique.

La chaleur tend au contraire à transformer l'acide opaque en acide vitreux. Ce résultat est obtenu lorsqu'on chauffe l'acide porcelanique à une température un peu inférieure à celle de sa sublimation, ou plus rapidement lorsqu'on le maintient en tube scellé un peu au-dessus de ce point.

Cette tendance se manifeste encore en présence de l'eau : Ainsi l'acide opaque se change en acide vitreux par une ébullition prolongée avec de l'eau, et l'acide vitreux se transforme en acide opaque dans des liqueurs refroidies. On comprend donc que les deux modifications de l'acide arsénieux doivent se trouver souvent

mêlées dans les mêmes dissolutions. Aussi la solubilité de l'un ou de l'autre acide ne paraît-elle pas constante; une dissolution d'acide vitreux finit par s'abaisser au point de saturation qui appartient à la dissolution d'acide opaque pour la même température (Bussy).

L'acide arsénieux est un corps dimorphe.

Lorsque sa vapeur se condense avec lenteur sur un corps froid ou dont la température est inférieure à 200°, l'acide arsénieux cristallise sous forme d'octaèdres réguliers.

Wœhler (*Annales de Poggendorff*, t. XXXVI, p. 177) a fait connaître en 1832 une variété d'acide arsénieux, sous forme de petites plaques hexagonales, analogues d'aspect avec la stilbite. Obtenue dans un four à grillage de minerais de cobalt, cette variété n'avait pas été retrouvée depuis.

M. Masson, propriétaire des mines de cuivre de San-Domingos, en Portugal, a remis en 1868 à M. Claudet une matière qui présente exactement les mêmes caractères que le produit précédent. Il est en grandes lames mesurant quelquefois un pouce de côté; il est incolore, demi-transparent, flexible; son éclat est lustré et il se clive aisément en lames minces. Les cristaux ne sont pas parfaits, mais quelques-uns présentent une hémitropie semblable à celle du gypse. Leur densité =3,85; leur dureté, 2,5. Au microscope, ils dépolarisent la lumière polarisée. Traités par l'eau chaude après pulvérisation, ils présentent la même solubilité que les cristaux d'acide arsénieux ordinaire.

Cet acide dimorphe semble s'être formé dans des conditions singulières : Quelques anciennes galeries de la mine de San-Domingos ouvertes par les Romains, abandonnées par eux et depuis inondées, ayant été drainées par l'administration actuelle, la pyrite amoncelée dans ces galeries s'est mise depuis quelques années en combustion spontanée et c'est dans les crevasses de ce vaste appareil distillatoire que se sont déposés ces cristaux (*Journal of the chemical Society*, 1868, p. 179).

M. Kuhn a obtenu les mêmes cristaux d'une dissolution d'arsénite d'argent dans l'acide azotique (*Pharm. Centralblatt*, 1842, p. 955).

En saturant par l'acide arsénieux une dissolution bouillante de potasse caustique et ajoutant ensuite de l'eau, M. Pasteur a obtenu un précipité d'acide arsénieux formé de très petits cristaux dérivant d'un prisme droit rhomboïdal (*Comptes rendus*, t. XXIV, p. 774).

M. Scheurer-Kestner a trouvé la même variété d'acide arsénieux dans un four à pyrites dans les circonstances suivantes : Le canal principal qui conduisait le gaz acide sulfureux du four à la chambre de plomb était tapissé de cristaux opaques ayant plusieurs millimètres de longueur et composés d'acide arsénieux pur. La présence de cet acide était due à l'emploi des pyrites arsénifères pour la fabrication de l'acide sulfurique; les cristaux opaques et friables qui reposaient sur une masse pulvérulente d'oxyde et de sulfate de fer avaient tous la forme de prismes rhomboïdaux droits.

M. Kestner fit cette remarque, que l'acide arsénieux semblait prendre cette forme lorsqu'il cristallise par voie sèche et très lentement dans un courant d'acide sulfureux. Du moins, l'observation de Wœhler, de M. Claudet et la précédente ont été faites toutes les trois sur des cristaux qui avaient pris naissance dans un courant sulfureux plus ou moins mélangé d'air. Mais M. Kestner a vainement cher-

ché à reproduire cette cristallisation dans un tube de verre. Il y a dès lors des conditions autres encore qui doivent être remplies, et ces conditions paraissent être la température à laquelle se produit la cristallisation. Lorsque la condensation de la vapeur d'acide arsénieux s'effectue à une température supérieure à 200°, on obtient des prismes.

M. Debray a pu préparer dans le même espace l'acide arsénieux sous ses deux formes cristallines en enfermant une certaine quantité de cet acide dans un tube scellé qu'il enfonça verticalement dans un bain de sable chauffé vers 400°, de façon que la partie du tube contenant l'acide fut seule plongée dans le sable. Dans cette portion du tube, on trouve, après refroidissement, de l'acide vitreux; à la partie supérieure, où la température n'a pas dépassé 200°, se trouvent des octaèdres, enfin la partie moyenne contient des cristaux prismatiques (*Comptes rendus*, t. LVIII, p. 1209).

L'acide arsénieux prismatique peut s'obtenir facilement par voie humide. Nous avons indiqué précédemment les méthodes employées à cet effet par MM. Kuhn et Pasteur; nous ajouterons la suivante : Lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution concentrée et bouillante d'acide arsénique, sursaturée d'acide arsénieux, celui-ci se sépare de la solution sous forme d'aiguilles prismatiques déliées.

L'acide chlorhydrique dissout l'acide arsénieux avec beaucoup plus de facilité que l'eau pure; ce qui peut tenir à la formation de chlorure d'arsenic. En effet, lorsqu'on fait bouillir de l'acide arsénieux avec une solution bouillante d'acide chlorhydrique, il se volatilise du chlorure d'arsenic :

$$AsO^3 + 3HCl = AsCl^3 + 3HO.$$

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

L'acide arsénieux se transforme en acide arsénique lorsqu'on le fait bouillir avec de l'acide azotique ou de l'eau régale.

Tous les agents oxydants agissent de même, notamment : l'ozone, le chlore, le brome et l'iode en présence de l'eau, les acides oxygénés du chlore, les acides chromique et permanganique.

La combinaison directe de l'oxygène avec l'acide arsénieux ne se produit ni à froid, ni en chauffant les deux corps en tube scellé à 100° pendant 48 heures, bien que cette oxydation

$$AsO^3 + O^2 = AsO^5 \text{ dégagerait } + 52^c,4.$$

En présence de l'eau, c'est-à-dire à l'état dissous, la combinaison dégagerait $+ 59^c,2$.

Cependant à la température ordinaire elle n'a pas lieu d'une manière appréciable, que l'acide soit dissous dans l'eau pure ou dans l'acide chlorhydrique étendu.

Si l'on chauffe à 100°, il y a absorption d'oxygène sensible mais très lente. Avec de l'acide arsénieux et de l'eau pure à 100°, au bout de 48 heures, $\frac{1}{16}$ de l'oxygène nécessaire pour une oxydation intégrale a été trouvé absorbé. Dans une solution chlorhydrique, après 20 heures à 100° il y avait $\frac{1}{10}$ d'oxygène absorbé.

Lorsqu'on introduit une lame de platine en partie immergée dans une solution

chlorhydrique d'acide arsénieux, cette lame détermine une absorption lente de l'oxygène. Au bout de 2 mois à froid l'absorption de ce gaz s'élevait au delà de $\frac{1}{7}$ de la quantité possible; dans un autre essai, elle a atteint le $\frac{1}{5}$. A 100°, au bout de 20 heures, l'absorption s'élevait à près de 1 équivalent.

Il en résulte qu'il faut se garder de mettre des lames de platine en contact avec l'acide arsénieux lorsqu'on veut doser l'ozone au moyen de ce réactif (Berthelot, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XXVIII, p. 496).

L'acide arsénieux est facilement réduit au rouge par le charbon, l'hydrogène, le cyanure de potassium. Si l'on introduit dans un petit tube à essai le mélange de cet acide et de charbon ou de cyanure de potassium et que l'on chauffe la portion du tube qui renferme ce mélange à l'aide d'un bec de Bunsen, l'arsenic vient se sublimer sous forme d'un anneau noir miroitant un peu au delà de la partie chauffée.

Les acides phosphoreux et hypophosphoreux réduisent aussi facilement l'acide arsénieux. Il en est de même de certains métaux.

Si l'on fait bouillir une solution étendue d'acide chlorhydrique avec du cuivre et de l'argent et qu'on y ajoute de l'acide arsénieux, l'argent restera brillant pendant longtemps, tandis que le cuivre se recouvrira immédiatement d'un dépôt noirâtre que M. Reinsch considérait comme de l'arsenic (Action du cuivre et de l'argent sur l'acide arsénieux, par M. Reinsch. — *News Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXV, p. 204).

Frésénius reconnut dans le dépôt noir précédent la présence du cuivre. Depuis M. Lippert a analysé ce produit et a trouvé que sa teneur en cuivre varie de 68,82 à 66,58 pour 100, et que par conséquent sa composition se rapproche de celle exigée par la formule Cu^5As. L'hydrogène lui fait perdre environ 7 pour 100 de son poids et le transforme en un composé gris de l'apparence et de la composition de la *domeykite* Cu^6As décrit par M. Field. (Sur la nature du dépôt qui se forme sur le cuivre dans le procédé de Reinsch pour la recherche de l'arsenic, par M. Lippert. — *Journal für praktische Chemie*, t. XXIV, p. 244).

Introduit dans un appareil producteur d'hydrogène, non seulement l'acide arsénieux est réduit, mais l'arsenic se combine à l'hydrogène pour donner de l'hydrogène arsénié.

Lorsqu'on ajoute une solution de protochlorure d'étain à une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, il se produit aussitôt un dépôt d'arsenic. Cette précipitation n'a pas lieu avec une solution aqueuse d'acide arsénieux.

Cette réaction peut être utilisée pour débarrasser l'acide chlorhydrique du commerce de l'arsenic qu'il renferme. Il suffit de laisser séjourner l'acide chlorhydrique brut pendant 24 heures avec une solution chlorhydrique de protochlorure d'étain; on sépare alors le dépôt et on distille le produit en recueillant à part le premier dixième qui passe légèrement coloré. L'acide ainsi obtenu est complètement exempt d'arsenic (M. Bettendorff, *Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 492).

M. Fremy, en faisant agir sur l'acide arsénieux l'amalgame de sodium, a obtenu un liquide incolore qui réduit à froid le permanganate de potasse, ainsi que les sels d'or, d'argent, de mercure et de cuivre. Ce produit se décompose lentement en prenant une coloration brune, puis en laissant déposer de l'hydrure d'arsenic (M. Fremy, *Compt. rend.*, t. LXX, p. 61).

L'acide arsénieux réduit le tartrate double de cuivre et de potasse et y détermine une précipitation d'oxydule de cuivre (M. Terreil). Il réduit également le chlorure d'or avec dépôt d'or métallique.

L'hydrogène sulfuré produit une coloration jaune dans une dissolution d'acide arsénieux ; au bout de quelque temps, ou par l'action de la chaleur, il se forme un précipité jaune de sulfure d'arsenic AsS^3. Ce précipité apparaît immédiatement si la dissolution d'acide arsénieux est additionnée d'acide chlorhydrique.

L'acide arsénieux se combine avec l'acide sulfurique anhydre ; on a trouvé dans les produits du grillage de certains minerais de cuivre arsénifères de petits cristaux en forme de tables, dont la composition pouvait être représentée par AsO^3,SO^3.

En dirigeant un courant de chlore sur de l'acide arsénieux finement pulvérisé et chauffé avec précaution, M. Bloxam a obtenu du chlorure d'arsenic bouillant à 131°. Le résidu est un liquide incolore, transparent, qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse, laquelle, chauffée plus fortement dans un courant de chlore, se volatilise totalement en dégageant de l'oxygène. Ce résidu est formé d'un mélange en proportions variables d'acides arsénieux et arsénique.

M. Bloxam a obtenu une masse vitreuse analogue en faisant passer des vapeurs d'acide arsénieux sur de l'acide arsénique fortement chauffé, mais cette masse n'est complètement transparente que lorsqu'elle renferme 1 équivalent d'acide arsénique pour 2 d'acide arsénieux. Cette combinaison s'obtient difficilement à l'état de pureté, parce qu'elle se décompose un peu au-dessus de la température à laquelle elle se forme (Bloxam, *Journal of the Chemical Society*, 2e sér., t. III, p. 62).

Le trichlorure de phosphore réagit à 110° sur l'acide arsénieux en donnant :

$$5AsO^3 + 3PhCl^3 = 2As + 3PhO^5 + 3AsCl^3.$$

En soumettant à l'action d'un courant électrique une solution étendue d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, M. Osann a obtenu sur l'électrode négative un dépôt noir d'arsenic. Avec un courant énergique, on peut obtenir de l'hydrogène arsénié.

L'acide arsénieux est un acide faible, qui colore en rouge vineux la teinture de tournesol. Il ne chasse pas l'acide carbonique des carbonates ; toutefois il se dissout en petite quantité dans les carbonates alcalins. Les combinaisons qu'il forme avec la potasse et la soude laissent déposer de l'acide arsénieux cristallisé, lorsqu'on les étend d'eau, ainsi que nous l'avons dit précédemment en parlant des expériences de M. Pasteur. Il en est de même lorsque ces solutions sont exposées à l'action de l'acide carbonique de l'air. Les solutions ammoniacales d'acide arsénieux, exposées à l'air, laissent dégager toute leur ammoniaque.

M. Thomsen, en effectuant l'oxydation de l'arsenic par le brome en présence de l'eau, a trouvé pour la chaleur de formation de l'acide arsénieux anhydre + 77 calories et pour celle de l'acide hydraté + 73,5.

Une molécule d'acide arsénieux anhydre absorbe donc 3,5 calories en se dissolvant dans l'eau. Cette absorption considérable tend à prouver que la dissolution renferme l'acide arsénieux à l'état d'anhydride et non à l'état d'hydrate.

AsO^3 dissous	+	NaO en solution étendue, dégagent	+ 13c,8
—	+	2NaO	+ 15 ,1
$2AsO^3$ —	+	NaO	+ 14 ,6

Tandis qu'il faut 2 équivalents de soude pour saturer 1 équivalent d'acide phosphoreux anhydre, les phénomènes thermiques ne se manifestent avec énergie pour l'acide arsénieux anhydre que pour le premier équivalent de soude. Cela revient à dire que l'acide phosphoreux hydraté est bibasique, tandis que l'hydrate arsénieux qui existe en solution est seulement monobasique. Les sels renfermant plus de base doivent être envisagés comme des sels basiques.

D'ailleurs l'énergie avec laquelle se manifeste la neutralisation est beaucoup plus faible pour l'acide arsénieux que pour l'acide phosphoreux (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VII, p. 1002 et p. 955).

PROPRIÉTÉS PHYSIOLOGIQUES.

L'acide arsénieux, à la dose de quelques centigrammes, est généralement considéré comme un poison violent, occasionnant des inflammations et des ulcérations de la muqueuse stomacale et intestinale, accompagnées de vives douleurs; mais cette substance donne lieu à des phénomènes d'accoutumance remarquables.

Les doses faibles de composés arsenicaux ont une influence manifeste sur la formation de la graisse et le développement du foie. A dose un peu forte, il y a amaigrissement, et l'on peut observer que le globule sanguin s'altère; on y trouve quelquefois des cristaux d'hémoglobine; en même temps les urines deviennent ictériques ou albumineuses. La graisse du sang augmente du simple au double et quelquefois au triple. La cholestérine s'est toujours accrue quand on élevait les doses d'acide arsénieux. Le glucose tantôt augmente beaucoup, tantôt diminue. (M. Ritter, *Thèse de doctorat*, 1872.)

D'après les expériences de MM. Schmidt et Stuerzwage de Dorpat (*Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXVIII, p. 373), l'acide arsénieux introduit dans la circulation détermine une diminution considérable dans l'usure des organes et tissus; en d'autres termes, les phénomènes organiques de la vie s'accomplissent, sous l'influence de l'acide arsénieux, sans provoquer dans le corps des transformations, des altérations, des sécrétions et des excrétions aussi nombreuses que celles qui seraient nécessaires pour l'accomplissement des mêmes fonctions dans les circonstances ordinaires.

Cette diminution dans l'usure des organes et tissus pourrait s'élever au chiffre considérable de 20 à 40 pour 100, même sous l'influence de très petites doses d'acide arsénieux.

Elle est surtout frappante lorsqu'on opère sur des poules qui ne vomissent pas après l'ingestion de l'arsenic et ne rejettent pas leur nourriture ordinaire; mais même chez les chats, qui sont sujets aux vomissements après l'injection de l'acide arsénieux dans les veines et chez lesquels la nutrition a éprouvé un temps d'arrêt, la dépense organique se trouve réduite d'environ 20 pour 100 après avoir préalablement soustrait la diminution occasionnée par le manque de nourriture.

Ces résultats expliquent d'une manière satisfaisante ce fait bien connu des maquignons, celui de l'engraissement facile des chevaux en leur administrant de faibles doses d'acide arsénieux.

En effet, si l'animal reçoit en même temps une quantité de nourriture égale à celle qui lui est donnée ordinairement et qui est reconnue suffisante pour son état

normal, la diminution dans la production d'acide carbonique et d'urée, sous l'influence du traitement arsenical, doit laisser dans le corps une quantité équivalente de matières albumineuses ou protéiques et de matières grasses.

Lorsqu'on administre des doses plus fortes d'acide arsénieux, on voit apparaître des symptômes nerveux qu'on peut classer en deux catégories : irritation spinale et paralysie. A la première peuvent être rapportés les vomissements, la respiration accélérée, le pouls faible ; à la seconde, l'assoupissement, la faiblesse et une respiration ralentie et laborieuse.

Ces expériences sont encore intéressantes sous cet autre rapport, qu'elles tendent à confirmer les relations publiées sur les *mangeurs d'arsenic*, relations qui ont été contestées par beaucoup de toxicologistes.

On peut citer à ce sujet différentes affirmations : « L'emploi de l'acide arsénieux, à la dose de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{15}$ de grain, est non seulement inoffensif, mais même bienfaisant. Non seulement des chevaux vieux et usés acquièrent par là une nouvelle vigueur et un meilleur appétit, etc., mais des pigeons auxquels on l'administre présentent également plus d'animation et plus d'avidité à prendre leur nourriture ; dans la haute Styrie, les paysans se servent de petites doses d'arsenic blanc comme condiment pour certains mets : par exemple, le fromage. » (*Penny Cyclopedia of the Society for the diffusion of useful Knowledge. Lond.* 1852, t. II, p. 405).

Le docteur Stromeyer, dans son livre (*Medicinische praktische Darstellung gesammelter Kreuwheitsfaelle und des Heilverfahreus aus dem Tagebuch meiner Erfahrung. Wien-Gerold* 1831), cite, comme preuve de l'aptitude de l'organisme à s'accoutumer même à l'arsenic, l'exemple d'un paysan qui pendant très longtemps prenait 10 grains d'acide arsénieux (près de $0^{gr},5$) par jour, mélangé avec ses aliments.

M. Roscoë, après avoir reçu communication d'une série de lettres adressées par 17 médecins de la Styrie à l'inspecteur médical du gouvernement autrichien à Gratz, conclut : que dans son opinion il était parfaitement prouvé que non seulement l'acide arsénieux était très répandu et parfaitement connu parmi les populations de la Styrie, mais encore qu'on y avait l'habitude de le prendre à des doses qui sont généralement considérées comme suffisantes pour occasionner la mort par empoisonnement dans les circonstances ordinaires (E. Kopp, *Bull. de la Soc. chimique*, 1861, p. 21).

Ces conclusions sont peu d'accord avec les résultats des expériences effectuées par MM. O. Caillol de Poncy et Ch. Livon. D'après ces auteurs, lorsque l'on soumet des chats, par exemple, à un régime arsenical continué à faible dose pendant longtemps, ces animaux semblent, dans la première période, s'en trouver admirablement, car ils mangent davantage, ils engraissent et ont tous les signes d'une très bonne santé ; mais le traitement continuant, ces mêmes animaux, après être restés pendant un certain temps dans cet état de santé parfaite, commencent à maigrir ; la diarrhée les prend, ils perdent l'appétit et deviennent languissants ; ils finissent enfin par mourir dans un état d'anémie et de maigreur qui fait un contraste surprenant avec l'état dans lequel ils se trouvaient dans la première période de l'expérience. A l'autopsie, tous les muscles y compris le cœur sont d'une pâleur extrême ; le foie, le poumon et les reins présentent à l'œil nu tous les caractères de

la dégénérescence graisseuse ; les ganglions mésentériques sont tous très hypertrophiés et ont subi aussi la dégénérescence graisseuse.

MM. Cornil et Brault avaient déjà signalé la dégénérescence graisseuse du foie, des poumons et des reins dans l'empoisonnement aigu (*Compt. rend.*, t. XCIV, p. 1566).

Ludwig a étudié la répartition de l'arsenic dans l'organisme après les intoxications par les composés arsenicaux. Il s'est servi à cet effet des organes de personnes empoisonnées ou de gros chiens de 20 kil. qu'il soumettait à une intoxication aiguë ou chronique.

Chez un homme mort à la suite d'ingestion d'arsenic et dont il a analysé le foie, le cerveau, un rein, 600 grammes de muscles pris à la cuisse et 255 grammes d'os (tibia et péroné), il est arrivé aux résultats suivants :

100	grammes de	foie	contenaient	0gr,00338	d'arsenic.
100	—	cerveau	—	0 ,00004	—
100	—	rein	—	0 ,00515	—
100	—	muscles	—	0 ,00012	—

c'est-à-dire que la proportion d'arsenic contenue dans un même poids de cerveau, de foie, de rein et de muscles est représentée par 1 — 84 — 129 — 3.

Les principaux résultats obtenus par les analyses des organes d'hommes et d'animaux peuvent se résumer ainsi :

Dans l'empoisonnement aigu ou chronique, l'arsenic peut être retrouvé dans les os. Si les doses employées ne sont pas mortelles, on trouve encore de l'arsenic dans les os longtemps après qu'on a cessé d'administrer le poison ; chez un chien qu'on avait tué 27 jours après l'ingestion de la dernière dose, on retrouva de l'arsenic dans les os. On n'en trouva pas chez un autre tué au bout de quarante jours, tandis que son foie en contenait une quantité notable.

Le cerveau ne contient jamais qu'une petite proportion d'arsenic aussi bien dans les empoisonnements aigus que dans les chroniques. Le foie au contraire en renferme toujours une très forte proportion ; il en est de même des reins, qui peuvent même dans les cas aigus être plus riches que le foie. Les muscles en contiennent peu, mais toujours plus cependant que le cerveau. Dans les intoxications chroniques où la guérison survient, c'est le foie qui conserve le plus longtemps l'arsenic après qu'on a cessé de l'administrer à l'intérieur. Chez un chien tué 40 jours après l'ingestion de la dernière dose, on trouva une forte proportion d'arsenic dans le foie, alors que le cerveau, les os et les muscles n'en contenaient plus trace. (***Schmidt's Iahrbüche***, B. 189, nº 5.)

Ces conclusions ne concordent pas avec les résultats des expériences effectuées par M. Scolosuboff. Il résulterait en effet de ces dernières que l'arsenic, loin de se localiser dans les muscles, se condenserait tout spécialement dans le tissu nerveux et qu'il n'envahirait que consécutivement le foie et les muscles.

Ces recherches ont été faites sur des chiens, des lapins, des cobayes, des grenouilles. Les premiers de ces animaux surtout peuvent impunément absorber de grandes quantités d'acide arsénieux, qui sont, pour un même poids d'animal, inoffensives à des doses de 15 à 18 fois plus fortes que les doses mortelles pour l'homme. Le chien augmente de poids, en général, et ne présente de dégénérescence

graisseuse ni du foie, ni des muscles, quoiqu'il se soit localisé dans son cerveau et sa moelle des quantités notables d'arsenic. Les animaux en expérience prenaient leur nourriture ordinaire additionnée d'un volume connu de solution titrée d'arsénite de soude.

Le tableau suivant donne les quantités d'arsenic retirées (au moyen de l'appareil de Marsh) de 100 parties fraîches de divers organes chez les animaux soumis à l'action continue de l'arsénite de soude :

	BOULEDOGUE ayant pris, durant 34 j. des doses croissantes d'AsO^3 depuis $0^{gr},005$ jusqu'à $0^{gr},150$ par jour. Bien portant.	LAPIN de 1700 grammes ayant pris durant 15 j. des doses croissantes d'acide arsénieux de $0^{gr},005$ à $0^{gr},05$. Mort le 15ᵉ jour.	CHIEN GRIFFON ayant pris pendant 32 jours des doses croissantes d'AsO^3 de $0^{gr},005$ à $0^{gr},06$. Tué par une saignée artérielle à blanc.
100 gr de muscles frais.	$0^{gr},00025$.	Anneau très faible.	0,0021
100 gr de foie........	$0^{gr},00271$.	Anneau faible.	indosable.
100 gr de cerveau.. ..	$0^{gr},00885$.	0,00594	0,00422
100 gr de moelle......	$0^{gr},00933$.	Anneau énorme.	Fort anneau.

On voit, par ces nombres, que c'est surtout dans la substance nerveuse que se concentre le poison. Pour le premier de ces animaux, la quantité d'arsenic retirée de 100 grammes de muscles frais étant égale à 1, celle de 100 de foie égale 10,8, celle de 100 de cerveau égale 36,5, celle de 100 de moelle égale 37,5.

Les résultats sont plus frappants peut-être dans les empoisonnements aigus. On les obtenait en injectant sous la peau de l'animal des doses connues d'arsénite de soude. Un bouledogue de 11 kilogrammes ayant ainsi reçu $0^{gr},15$ d'acide arsénieux, mourut en 17 heures. L'anneau arsenical du cerveau était très fort, moindre pour la moelle, à peine sensible pour le foie et les muscles. Un chien griffon du même poids, ayant reçu en injection dans le tissu cellulaire $0^{gr},10$ d'acide arsénieux à l'état d'arsénite, est mort en 17 heures et demie. L'anneau du cerveau a pesé pour 100 grammes de parties fraîches, $0^{gr},00117$. L'anneau provenant de 200 grammes de son foie, quoique bien visible, n'était pas dosable ; celui des muscles était presque invisible.

Ainsi, d'après ces expériences, l'arsenic se localiserait tout spécialement dans le tissu nerveux des animaux empoisonnés, et dans les empoisonnements aigus, qui sont les plus fréquents, l'expert légiste devrait rechercher le métalloïde surtout dans le cerveau des victimes, le foie, quand les accidents sont très-rapides, pouvant quelquefois n'en point contenir.

C'est par l'action des centres nerveux sur les organes périphériques que s'expliqueraient, chez les individus soumis aux arsenicaux, l'atrophie et la paralysie musculaires, ainsi que les aberrations de sensibilité que l'on observe surtout sur les extrémités des sujets soumis à l'action de ce poison.

La localisation de l'arsenic dans le tissu nerveux pourrait s'expliquer peut-être par la substitution de ce métalloïde au phosphore dans les lécithines cérébrales.

(D. Scolosuboff. Sur la localisation de l'arsenic dans les divers tissus des animaux empoisonnés, *Bulletin de la Société chimique*, tome XXIV, page 124.)

D'après les expériences de MM. Mayençon et Bergeret, l'arsenic s'élimine en totalité par les urines, mais l'élimination dure assez longtemps. Les eaux sulfureuses paraissent en hâter l'expulsion (*Compt. rend.*, t. LXXIX, p. 118).

Les plantes peuvent absorber sans inconvénient pour elles une certaine quantité d'arsenic (provenant des surperphosphates préparés avec de l'acide sulfurique arsenical). Le fait a été démontré par les expériences de M. Davy (*Philosophical Magazine* et *Journal of Science*, t. XVIII, p. 108).

Ce chimiste pense que, par l'emploi continuel de légumes ne contenant même que de très petites parcelles d'arsenic, le poison peut s'accumuler graduellement en quantité assez notable dans l'organisation pour finir par exercer une influence fatale sur la santé de l'homme et de l'animal ; car, dit-il, l'arsenic est un poison s'accumulant.

Cette dernière assertion est loin d'être démontrée ; il peut bien arriver, comme l'a reconnu M. Flandrin, que l'expulsion de ce poison hors de l'organisme soit parfois moins rapide que son absorption, comme par exemple lorsque les organes de sécrétion sont dans un état maladif, mais de pareilles circonstances sont exceptionnelles. On n'a aucune preuve que l'acide arsénieux, donné en doses infinitésimales, puisse s'accumuler dans l'organisation humaine de manière à produire des effets pernicieux. On possède au contraire de nombreuses preuves de l'élimination rapide de petites quantités d'arsenic hors de l'organisme par la voie des excréments (Taylor, *Sur les poisons*, 1859). Aux faits rapportés plus haut, qui semblent démontrer l'élimination rapide de l'arsenic, nous ajouterons le suivant : Bunsen a visité les sources de Reichenstern, en Silésie; les eaux de cette source contiennent de l'arsenic en dissolution et cependant les indigènes se servent de cette eau dans leurs usages domestiques et la boivent sans en ressentir aucun mal. Enfin on sait combien est fréquent aujourd'hui l'usage de la solution de Fowler.

On emploie comme contre-poison de l'acide arsénieux le sexquioxyde de fer hydraté ou la magnésie faiblement calcinée, qui forment avec cet acide des composés insolubles.

CARACTÈRES ANALYTIQUES.

L'acide arsénieux est volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé par un bout, il se sublime et forme contre les parties froides un enduit blanc, cristallin.

Mêlé avec du charbon et un peu de carbonate de soude, ou mieux, avec du cyanure de potassium, et chauffé dans un petit tube fermé par un bout, il donne un sublimé noir d'arsenic.

Lorsqu'on chauffe l'acide arsénieux au chalumeau dans la flamme intérieure et sur le charbon, surtout après l'addition d'un peu de carbonate de soude, il se développe une odeur d'ail très prononcée.

L'hydrogène sulfuré donne avec les solutions d'acide arsénieux un précipité jaune de sulfure d'arsenic, AsS^3, soluble dans la potasse, l'ammoniaque, les sulfures alcalins et insoluble dans l'acide chlorhydrique.

Les solutions d'acide arsénieux sont précipitées en jaune par l'azotate d'argent ammoniacal et en vert jaunâtre par le sulfate de cuivre ammoniacal; ces précipités sont de l'arsénite d'argent et de l'arsénite de cuivre.

Une lame de zinc réduit la solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique.

Si l'on calcine dans un petit tube un mélange d'acide arsénieux et d'acétate de potasse, il se forme du cacodyle, dont l'odeur caractéristique permet de reconnaître les moindres traces de ce corps.

Introduit dans un appareil producteur d'hydrogène, l'acide arsénieux se change en hydrogène arsénié.

Thenard a déterminé la composition de l'acide arsénieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène.

MM. Pelouze et Dumas ont obtenu un résultat plus exact en utilisant la décomposition par l'eau du chlorure d'arsenic :

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Partant d'un poids déterminé de chlorure d'arsenic, ils ont dosé le chlore à l'état de chlorure d'argent et ont déduit l'arsenic par différence.

Or les arséniates et les phosphates étant isomorphes et d'autre part l'acide arsénieux et l'acide phosphoreux fixant, pour se transformer en acides arsénique et phosphorique, la même proportion d'oxygène, soit les 2/5 de celle qu'ils renferment, on a été conduit à donner à l'acide arsénieux la formule AsO^3, correspondant à celle de l'acide phosphoreux.

L'analyse précédente ayant montré que c'est le poids 75 d'arsenic qui est uni à $3 \times 35,5$ de chlore dans le composé, on en conclut que 75 est l'équivalent de l'arsenic et que $75 + 3 \times 8 = 99$ est l'équivalent de l'acide arsénieux.

En s'appuyant sur cette composition de l'acide arsénieux, on a pu déterminer l'équivalent en volume de l'arsenic. En effet, si l'on retranche de la densité de

l'acide arsénieux	13,850
le triple de la densité de l'oxygène.	3,318
on obtient le nombre.	10,532

qui est à fort peu près la densité de vapeur de l'arsenic.

PRÉPARATION.

On obtient industriellement l'acide arsénieux comme produit accessoire dans le grillage des minerais de nickel et de cobalt, et comme produit principal dans le grillage du fer arsenical.

Ces opérations s'exécutent dans des fours à réverbère qui communiquent avec des chambres où l'acide arsénieux vient se condenser.

Les minerais arsénifères réduits en poudre sont grillés dans un grand moufle *b* (fig. 136) en argile réfractaire, placé dans une position légèrement inclinée au centre d'un fourneau à réverbère. Ce moufle est entouré par la flamme du foyer, les produits de la combustion se dégagent par la cheminée *d*. Les métaux con-

tenus dans les minerais sont oxydés par le courant d'air qui traverse le moufle; l'arsenic se transforme en acide arsénieux, et les vapeurs de cet acide vont se ren-

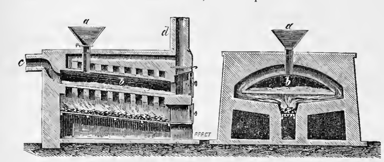


Fig. 156.

dre par le conduit c, d'abord dans une grande chambre au niveau du four et placée derrière lui, puis de là dans une série de chambres de condensation (fig. 157) disposées en étages, où elles se déposent en poudre fine.

Les gaz et les vapeurs parcourent les chambres dans le sens indiqué par les flèches, et s'échappent dans l'atmosphère par la cheminée.

L'acide arsénieux ainsi obtenu est désigné sous le nom de *fleurs d'arsenic*. Dans cet état, il n'est pas pur; il contient des substances étrangères entraînées mécaniquement. Avant d'être livré au commerce, il est raffiné et converti en masses compactes et vitreuses, ce qui en facilite le transport.

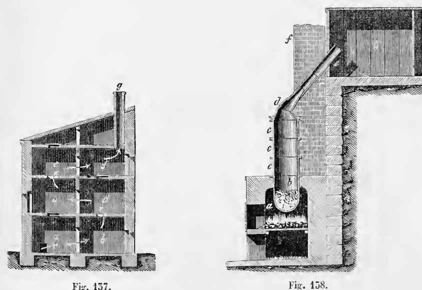


Fig. 157. Fig. 158.

Pour purifier l'acide arsénieux, on le sublime de nouveau dans des vases de fonte *a* (fig. 158) placés sur un fourneau, et surmontés de cylindres courts en fonte

ou en tôle *c*, *c*, faisant l'office de condenseurs. Ces condenseurs sont recouverts de chapiteaux *d* munis de tubes de dégorgement *e*, qui viennent aboutir dans une caisse de condensation en bois *g*.

Lorsque le chauffage est bien conduit, la condensation des vapeurs se fait en grande partie sur les parois des cylindres *c*, où elles se prennent en masses d'un aspect vitreux.

Après cette purification, l'acide arsénieux ne contient ordinairement comme impureté que de l'oxyde d'antimoine.

USAGES.

L'acide arsénieux est employé dans la fabrication des verts de Scheele (arsénite de cuivre) et de Schweinfurt (acéto-arsénite de cuivre).

Dans les verreries, il sert à transformer le protoxyde de fer en sesquioxyde, qui donne des verres moins colorés que le protoxyde.

On l'utilise aussi dans le chaulage du blé; cette opération a pour but de préserver le blé de la piqûre des insectes et de l'attaque des mulots.

Les naturalistes emploient, pour conserver intacts les animaux empaillés, une préparation connue sous le nom de *savon de Bécœur*, composée de : savon blanc, 320 p.; acide arsénieux, 320 p.; carbonate de potasse desséché, 120 p.; chaux vive en poudre, 40 p.; camphre, 10 p. Ce savon dégage continuellement de l'hydrogène arsénié.

L'acide arsénieux est employé en médecine à petite dose, surtout pour combattre l'asthme; il facilite la respiration. On s'en sert aussi comme fébrifuge dans les fièvres paludéennes.

ACIDE ARSÉNIQUE

AsO^5

As	75	65,20
O^5	40	64,80
Éq.	115	100,00

Propriétés. — L'acide arsénique est connu, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et combiné avec plusieurs équivalents d'eau.

L'acide anhydre est solide, blanc, presque insoluble dans l'eau; cependant à la longue il se combine avec elle, se dissout et devient $AsO^5,3HO + HO$.

Il fond au rouge sombre; au rouge blanc il se décompose en acide arsénieux et en oxygène.

La densité de l'acide arsénique fondu est 3,73.

Le perchlorure de phosphore réagit sur lui, en formant du chlorure d'arsenic, du chlore et de l'oxychlorure de phosphore :

$$2AsO^5 + 5PhCl^5 = 2AsCl^5 + 4Cl + 5PhCl^3O^2.$$

Il peut former une combinaison avec l'acide arsénieux, que nous avons indiquée en parlant de ce dernier acide.

Une dissolution sirupeuse d'acide arsénique, abandonnée à l'air, dépose des cristaux transparents et déliquescents, qui sont tantôt des lames rhomboïdales, tantôt des prismes allongés, renfermant 24 pour 100 d'eau, dont la formule est $AsO^5, 3HO + HO$. Ils se dissolvent dans l'eau avec abaissement de température.

Si l'on chauffe ces cristaux à 100°, ils fondent, perdent leur eau de cristallisation et donnent une sorte de crème épaisse, formée de fines aiguilles, contenant 19 pour 100 d'eau et ayant pour formule $AsO^5,3HO$. Cet hydrate se dissout dans l'eau sans en faire varier la température.

Cet hydrate est obtenu directement en évaporant à 100° une dissolution d'acide arsénique.

Chauffé entre 140° et 180°, le produit précédent perd un équivalent d'eau et donne des cristaux prismatiques droits, contenant 13,5 pour 100 d'eau, dont la formule est $AsO^5,2HO$. En se dissolvant dans l'eau, ces cristaux dégagent de la chaleur.

Entre 200° et 206°, il y a perte d'un nouvel équivalent d'eau, et on obtient une masse nacrée, renfermant 7,5 pour 100 d'eau et constituant AsO^5,HO, peu soluble à froid, mais soluble à chaud avec dégagement de chaleur.

Enfin au rouge sombre, le dernier équivalent d'eau se dégage et il reste l'acide anhydre (E. Kopp., *Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t, XLV III, p. 106).

Ces différents hydrates rappellent les hydrates formés par l'acide phosphorique, mais, contrairement à ce que l'on observe pour ces derniers, ils ne forment pas de sels distincts. Tous ces hydrates donnent avec une solution d'azotate d'argent un précipité d'arséniate tribasique d'argent de couleur rouge brique. Ils forment avec les bases des sels dont les formules générales sont : $AsO^5,3MO$ — $AsO^5.2MO.HO$ — $AsO^5,MO,2HO$. Si dans les sels représentés par l'une ou l'autre de ces deux dernières formules, on chasse par la chaleur leur eau basique, ils la reprennent dès qu'ils sont mis en contact de ce liquide.

Il n'y a donc analogie complète qu'entre les arséniates et les orthophosphates, mais ces sels sont isomorphes.

L'acide arsénique est réduit, comme l'acide arsénieux par le charbon, le cyanure de potassium et certains métaux.

Il est également réduit à l'ebullition par une solution d'acide sulfureux :

$$AsO^5,3HO + 2SO^2 = 2SO^3,3HO + AsO^3.$$

Cette réaction peut même se produire à froid, mais elle est très lente, de sorte que l'on obtient quelquefois de cette manière des cristaux volumineux d'acide arsénieux.

L'hydrogène sulfuré ne précipite pas immédiatement les dissolutions d'acide arsénique; il se forme au bout de quelques heures un précipité jaune de pentasulfure d'arsenic AsS^5, soluble en totalité dans le sulfhydrate d'ammoniaque. Pour certains

chimistes, ce précipité serait constitué par un mélange de trisulfure d'arsenic et de soufre, celui-ci provenant de la réduction de l'acide arsénique par l'hydrogène sulfuré :

$$AsO^5 + 2HS = AsO^3 + 2HO + 2S$$

et le trisulfure résultant de l'action de l'acide sulfhydrique sur cet acide arsénieux. Ce qui paraît confirmer cette manière de voir, c'est qu'en traitant le précipité jaune par une solution ammoniacale faible, on dissout du trisulfure d'arsenic et on obtient un résidu de soufre.

Introduit dans un appareil à hydrogène, l'acide arsénique donne de l'hydrogène arsénié, mais avec moins de facilité que l'acide arsénieux.

L'acide arsénique est décomposé par l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore et production de chlorure d'arsenic :

$$AsO^5 + 5HCl = AsCl^3 + 5HO + 2Cl.$$

Cette décomposition est en rapport avec la concentration de l'acide chlorhydrique.

L'acide arsénique anhydre est déjà décomposé à froid par l'acide chlorhydrique fumant.

Cette décomposition est complète lorsqu'on soumet à froid l'acide arsénique anhydre à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique sec ; il se dégage du chlore et l'on obtient deux couches liquides; la couche inférieure est du chlorure d'arsenic, la couche supérieure est une solution aqueuse de ce chlorure.

A — 20°, la réaction est la même et le trichlorure d'arsenic ne s'unit pas à une plus grande quantité de chlore (M. Mayrhofer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 326).

L'acide arsénique est décomposé par l'hyposulfite de soude; il se forme du sulfate de soude et du pentasulfure d'arsenic qui se précipite par l'addition d'acide chlorhydrique :

$$AsO^5 + 5(NaO,S^2O^2) = AsS^5 + 5\ (NaO,SO^3).$$

En agissant sur le fer ou le zinc, l'acide arsénique donne de l'hydrogène pur. Mais si cet acide est mélangé d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique, il se dégage en même temps de l'hydrogène arsénié.

L'acide arsénique concentré exerce sur la peau une action vésicante énergique. En solution étendue, il semble moins vénéneux que l'acide arsénieux et ne produit pas, comme ce dernier acide, des inflammations et des ulcérations de la muqueuse stomacale.

M. Thomsen a déterminé les quantités de chaleur dégagées dans la formation de l'acide arsénique anhydre et de ses hydrates :

$As + O^5$ dégagent pour former $AsO^5 + 109^c,7$, à l'état solide,
$+ 112^c,7$, à l'état dissous.

Formation des hydrates acides, rapportée à l'état solide :

$AsO^5 + 2HO$ dégage $+ 0^c,43$
$AsO^5 + 3HO$ — $+ 1^c,3$.

Caractères analytiques. — On reconnaît l'acide arsénique et on le distingue de l'acide arsénieux par les réactions suivantes.

L'acide arsénique est réduit, comme l'acide arsénieux, par le charbon et par l'hydrogène.

Il n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré, mais la formation du sulfure d'arsenic a lieu si on le fait préalablement bouillir avec de l'acide sulfureux.

Sa solution précipite en blanc l'eau de chaux, l'eau de baryte, l'eau de strontiane ajoutées en excès.

Saturé par une base, l'acide arsénique précipite les sels de cuivre en blanc bleuâtre ($AsO^5,2CuO,HO$) et les sels d'argent en rouge brique ($AsO^5,3AgO$).

Le précipité d'arséniate d'argent est soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique.

Une solution d'acide arsénique donne avec le molybdate d'ammoniaque un précipité jaune, comme le fait l'acide phosphorique, mais il faut chauffer la liqueur.

L'acide arsénique, additionné d'un excès d'ammoniaque, donne avec le sulfate de magnésie un précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Avec le nitrate acide de bismuth, il donne un précipité blanc d'arséniate de bismuth, très peu soluble dans l'acide nitrique étendu.

Composition. — On a déterminé la composition de l'acide arsénique en traitant par l'acide azotique une quantité déterminée d'acide arsénieux; on ajoute un poids connu d'oxyde de plomb, qui doit être en excès, et l'on évapore à sec. On obtient ainsi un mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb ; ce mélange est pesé, et si l'on retranche de son poids la somme des poids de l'acide arsénieux et de l'oxyde de plomb employés, la différence représente la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer l'acide arsénieux en acide arsénique.

On a trouvé que 1 équivalent d'acide arsénieux 99 fixe 2×8 d'oxygène, et par suite que la formule la plus simple pouvant représenter l'acide arsénique est AsO^5. D'autre part, l'acide arsénique doit être représenté par cette formule, puisque les arséniates sont isomorphes avec les phosphates. L'équivalent de l'acide arsénique est par suite 115.

Pour déterminer la composition de l'acide arsénique, on peut encore réduire un poids déterminé de cet acide par l'acide sulfureux, qui le ramène à l'état d'acide arsénieux, et doser l'acide sulfurique qui s'est formé. On en déduit la quantité d'oxygène enlevée à l'acide arsénique.

PRÉPARATION.

On prépare l'acide arsénique en faisant chauffer de l'arsenic ou de l'acide arsénieux avec de l'acide azotique, mêlé à une faible quantité d'acide chlorhydrique.

Les proportions employées généralement sont pour 8 parties d'acide arsénieux, 2 parties d'acide chlorhydrique et 24 parties d'acide azotique; on concentre la liqueur dans une cornue à consistance sirupeuse, et même jusqu'à dessiccation du résidu, afin de chasser l'excès d'acide azotique.

Le procédé suivant a été indiqué par M. Kopp pour la préparation en grand de l'acide arsénique.

On introduit dans un récipient de 1500 litres de capacité 400 kil. d'acide arsénieux sur lesquels on fait couler lentement 300 kil. d'acide azotique, d'une densité de 1,55; la réaction commence immédiatement, la température s'élève, et il se manifeste bientôt une ébullition très vive, accompagnée d'un dégagement abondant de vapeurs rutilantes.

Ces vapeurs peuvent être utilisées pour régénérer de l'acide azotique; en effet, il suffit de les faire passer, à l'aide d'une cheminée d'appel, dans des tuyaux en grès remplis de coke arrosé continuellement par un filet d'acide azotique dilué, provenant d'une condensation antérieure. On obtient ainsi de l'acide azotique d'une densité de 1,15 à 1,18 représentant les deux tiers de l'acide azotique employé. Au bout de 56 heures, l'acide arsénique est soutiré par un siphon en plomb; il est limpide et possède la consistance de l'acide sulfurique monohydraté. Comme il est nécessaire de maintenir un excès d'acide arsénieux, l'acide arsénique en renferme une petite quantité, mais il suffit de $\frac{1}{1000}$ à $\frac{1}{1500}$ d'acide azotique concentré, ajouté à la liqueur encore tiède pour transformer l'acide arsénieux qu'elle contient en acide arsénique.

L'acide arsénique ainsi obtenu, abandonné quelque temps à une température qui ne doit pas dépasser 15°, se prend en une masse composée de petits cristaux limpides qui se présentent tantôt sous la forme de prismes allongés, tantôt sous la forme de lames rhomboïdales. Ils contiennent 24 pour 100 d'eau ou 4 équivalents.

USAGES.

L'acide arsénique est employé industriellement dans l'impression des toiles peintes pour faire des enlevages et surtout pour la préparation du rouge d'aniline (rosaniline).

COMBINAISONS DE L'ARSENIC

AVEC LE CHLORE, LE BROME, L'IODE ET LE FLUOR

CHLORURE D'ARSENIC

$AsCl^3$.

As	75	41,35	1 vol.
Cl^3	106,5	58,65	6
Éq. =	181,5	100,60	Éq. en vol. = 4 vol.

On ne connaît que cette combinaison du chlore avec l'arsenic, correspondant à l'acide arsénieux. Les nombreuses tentatives faites pour obtenir le pentachlorure n'ont pas donné de résultats.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, oléagineux, répandant à l'air d'épaisses fumées. Sa densité à 0° est 2,05; il ne se solidifie pas à — 29°. Il bout à 134°; la densité de sa vapeur est égale à 6,3 (Dumas).

Au contact d'un grand excès d'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide arsénieux :

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

Cette réaction permet de déterminer facilement la composition du chlorure d'arsenic.

Avec une très petite quantité d'eau, on obtient un oxychlorure d'arsenic hydraté $AsO^2Cl + 2HO$, qui au bout de quelques jours se dépose sous forme de fines aiguilles.

L'oxychlorure anhydre AsO^2Cl prend encore naissance lorsqu'on fait réagir l'acide chlorhydrique gazeux ou le chlorure d'arsenic sur l'acide arsénieux (M. Wallace). C'est une masse transparente brunâtre, se décomposant lentement au contact de l'air et qui, chauffée, laisse dégager du chlorure d'arsenic et donne un produit vitreux qui est une combinaison d'acide arsénieux et d'oxychlorure d'arsenic, AsO^2Cl, AsO^3.

Le chlorure d'arsenic peut former avec le bichlorure de soufre les deux combinaisons : $AsCl^3, S^2Cl^2$ et $2AsCl^3, 3S^2Cl^2$. La première combinaison est un liquide brun qu'on obtient en faisant agir lentement le chlore sur le réalgar à la température ordinaire. La seconde se présente sous le même aspect que la première; elle se

produit par l'action du chlore à froid sur le trisulfure d'arsenic. L'eau les décompose en donnant des acides arsénieux, sulfureux, sulfurique et un dépôt de soufre (H. Rose).

Le chlorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac et forme le composé $AsCl^3,7AzH^3$ (H. Rose).

Lorsqu'on mélange le chlorure d'arsenic avec de l'alcool absolu, la température s'élève jusqu'à 70° environ. En distillant ce mélange, on obtient un liquide bouillant à 148°, qui est une combinaison des deux corps. C'est un liquide incolore, fumant à l'air ; l'eau le décompose en acide chlorhydrique, acide arsénieux et alcool (M. V. de Luynes, *Comptes rendus*, t. L, p. 851).

M. Thomsen a déterminé la chaleur de formation du chlorure d'arsenic. Il a trouvé que :

$$As + Cl^3 \text{ dégagent } + 61^{cal},0 \text{ (état gazeux) et } + 69^{cal},4 \text{ (état liquide).}$$

L'oxygène doit pouvoir déplacer le chlore du chlorure d'arsenic et le changer en acide arsénieux avec dégagement de chaleur, soit $+ 7^{cal},9$ à froid. La formation d'acide arsénique, si ce corps subsistait au rouge sans dissociation, ne pourrait qu'augmenter la chaleur dégagée.

En fait, le chlorure d'arsenic vaporisé dans un courant d'oxygène sec à travers un tube de porcelaine rougi se décompose avec formation de chlore libre et d'un oxychlorure gommeux, blanc et amorphe, dérivé des acides arsénieux et arsénique. Mais la réaction est incomplète, une partie du chlorure d'arsenic traversant le tube sans être altérée. (Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 491.)

PRÉPARATION.

On prépare le chlorure d'arsenic en faisant arriver un courant de chlore sec sur de l'arsenic chauffé dans une cornue tubulée munie d'un récipient refroidi par un courant d'eau.

On obtient un liquide coloré en jaune par un excès de chlore qu'on lui enlève en le distillant avec de l'arsenic pulvérisé.

On peut encore le préparer en distillant un mélange d'acide arsénieux, de chlorure de sodium et d'acide sulfurique. On place dans une cornue tubulée 100 parties d'acide sulfurique et 40 parties d'acide arsénieux que l'on chauffe à 100°, puis on introduit peu à peu du chlorure de sodium fondu par un tube large traversant la tubulure de la cornue et plongeant dans l'acide sulfurique. On condense le chlorure d'arsenic dans un récipient refroidi adapté à la cornue.

On obtient encore du chlorure d'arsenic en distillant un mélange de 6 parties de bichlorure de mercure et 1 partie d'arsenic.

Suivant M. Rickher, il se formerait en traitant du sulfure d'arsenic précipité par une solution acide de perchlorure de fer.

BROMURE D'ARSENIC

$AsBr^3$.

Le bromure d'arsenic est un corps solide, incolore, déliquescent, qui cristallise en prismes allongés; il entre en fusion vers + 20° et bout à 220°. Il se décompose en acide arsénieux et en acide bromhydrique quand on le met en contact avec une grande quantité d'eau.

Le bromure d'arsenic dissout l'acide arsénieux ; on obtient un liquide visqueux et brun qui se sépare en deux couches : la première est de l'oxybromure d'arsenic AsO^2Br, l'inférieure est une combinaison de cet oxybromure et d'acide arsénieux. Soumis à l'action de la chaleur, ces composés laissent dégager du bromure d'arsenic.

On connaît un oxybromure d'arsenic hydraté $2(AsO^2Br) + 6\,HO$ qui se dépose sous forme de cristaux nacrés par l'évaporation d'une dissolution de bromure d'arsenic dans une dissolution d'acide bromhydrique (Wallace).

M. Berthelot a mesuré la chaleur de formation du bromure d'arsenic; il a trouvé que :

$$As + Br^3 \text{ dégagent } \begin{cases} \text{Brome gaz.} + 59^{cal},1 \\ \text{Brome liq.} + 47^{cal},1 \\ \text{Brome sol.} + 46^{cal},7. \end{cases}$$

M. Berthelot a conclu de ces chiffres que le bromure d'arsenic doit être décomposé par l'oxygène, car

$$AsBr^3 + 3\,O = AsO^3 + 3\,Br \text{ gaz. dégagerait } 18^{cal},2.$$

Il suffit en effet de faire tomber quelques gouttes de ce composé dans un matras de verre plein d'oxygène sec et dont le fond est chauffé au rouge sombre, pour voir apparaître le brome avec formation d'oxybromure. Le même essai, répété dans un matras plein d'acide carbonique, ne détermine aucune décomposition du bromure. (Berthelot, *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 491.)

On prépare le bromure d'arsenic en distillant du brome avec un excès d'arsenic pulvérisé, qu'on a eu soin d'ajouter peu à peu, car la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et de lumière (Sérullas).

On peut encore l'obtenir en ajoutant de l'arsenic à une dissolution de brome dans le sulfure de carbone; le bromure d'arsenic qui se forme se dissout dans le sulfure de carbone, qui l'abandonne en cristaux par son évaporation (Nicklès).

IODURE D'ARSENIC

AsI^3.

L'iodure d'arsenic est un corps solide qui se présente sous forme de lamelles brillantes, d'un rouge brique.

Il est inaltérable à l'air.

Ses cristaux dérivent d'une double pyramide à 6 faces, dont les sommets sont modifiés par une face terminale. Le plus souvent cette face prend un tel développement que le cristal affecte la forme d'une table hexagonale. Ces 2 pyramides se coupent par leur base sous un angle de 153°,60′; elles forment avec la face terminale un angle de 120°.

A côté de ces faces principales, on rencontre souvent des facettes secondaires paraissant appartenir à des formes hémiédriques, ces formes se développent facilement dans l'iodure d'arsenic lorsqu'on le fait cristalliser en présence d'un excès d'iode; le produit perd cet excédent par l'abandon à l'air; la forme cristalline ne se ressent pas de cette perte, la couleur seule est changée; de brune elle est devenue rouge. (Nicklès, *Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 837.)

L'iodure d'arsenic est fusible et volatil sans décomposition.

Il est soluble dans le chloroforme, l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

Il brûle à l'air, ou mieux dans un courant d'oxygène avec une belle flamme violette, en produisant de l'acide arsénieux et de l'iode libre.

Il se dissout dans l'eau bouillante. Cette solution aqueuse, qui est incolore et qui doit renfermer par conséquent de l'acide arsénieux et de l'acide iodhydrique, fournit de nouveau l'iodure d'arsenic par évaporation. Aussi obtient-on aisément cet iodure par voie humide en ajoutant de l'iodure de potassium à une solution chlorhydrique chaude d'acide arsénieux. Le triiodure se dépose alors sous la forme d'une poudre cristalline jaune rouge : par le refroidissement, une autre portion se dépose en tables hexagonales foncées. Ce qui reste en solution (environ 15 %) peut être enlevé par l'éther.

Le triiodure en solution éthérée absorbe le gaz ammoniac; il se forme un précipité volumineux blanc, qui renferme $2AsI^3,9AzH^3$.

Chauffé à 150° avec de l'alcool, l'iodure d'arsenic se décompose en donnant de l'iodure d'éthyle et de l'acide arsénieux (MM. Bamberger et Philipp).

L'acide sulfhydrique décompose la solution d'iodure d'arsenic en formant du trisulfure d'arsenic.

M. Berthelot a déterminé la chaleur de formation d'iodure d'arsenic; il a trouvé que :

$$Az + I^3 \text{ dégagerait } \begin{cases} \text{I gaz.} & +28^{c},8 \\ \text{I liq.} & +19^{c},2 \\ \text{I sol.} & +12^{c},6. \end{cases}$$

D'après ces chiffres, on voit que l'oxygène doit décomposer l'iodure d'arsenic, car

$$AsI^3 + 3O = AsO^3 + 3\,I. \text{ gaz dégagerait à froid } + 48^c,5.$$

L'iodure d'arsenic chauffé dans l'oxygène s'enflamme en effet avec production d'iode et d'acide arsénieux (M. Berthelot).

On prépare l'iodure d'arsenic par voie sèche en distillant un mélange de 3 parties d'iode et de 1 partie d'arsenic.

On peut aussi l'obtenir par voie humide en faisant digérer 10 parties d'iode et 3 parties d'arsenic avec 100 parties d'eau; la liqueur décantée et soumise à l'évaporation abandonne des cristaux rouges d'iodure d'arsenic hydraté.

Ces cristaux, chauffés jusqu'à ce qu'ils entrent en fusion, donnent de l'iodure d'arsenic anhydre (Plisson).

On peut encore dissoudre de l'acide arsénieux dans l'acide iodhydrique et évaporer la liqueur à sec; l'iodure d'arsenic cristallise sous forme d'écailles jaunes (M. Babcock).

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène arsénié dans un tube renfermant de l'iode, on obtient un dépôt jaune d'iodure d'arsenic, qui devient rouge lorsqu'on le chauffe dans un excès d'arséniure d'hydrogène (M. Husson).

On peut le préparer plus facilement en faisant agir l'arsenic en poudre sur une dissolution d'iode dans le sulfure de carbone. L'iodure formé cristallise par évaporation du liquide (Nicklès).

L'iodure d'arsenic est utilisé en médecine.

BIIODURE D'ARSENIC

AsI^2.

MM. Bamberger et Philipp ont signalé l'existence d'un biiodure d'arsenic, correspondant au biiodure de phosphore.

Lorsqu'on chauffe le triiodure d'arsenic en solution sulfocarbonique à 150° avec de l'arsenic en poudre, on obtient par le refroidissement, à côté des tables de triiodure, des cristaux prismatiques de biiodure.

Pour préparer ce dernier, on chauffe en tubes scellés, à 230°, 1 partie d'arsenic avec 2 parties d'iode. Après 7 à 8 heures, on laisse refroidir et on chauffe de nouveau le tube à 150° dans une position verticale; l'arsenic en excès se réunit alors à la partie inférieure. Le produit de la réaction, le biiodure est d'un rouge cerise foncé; c'est une masse radiée parsemée de cavités que tapissent de longues aiguilles.

Il est très oxydable à l'air, soluble dans le sulfure de carbone, l'alcool, l'éther, le chloroforme; ces solutions sont encore plus oxydables que le produit solide et renferment après oxydation du triiodure.

L'eau noircit les cristaux de biiodure, les alcalis encore plus rapidement : le biiodure se décompose dans ces conditions suivant l'équation :

$$3AsI^2 = 2AsI^3 + As.$$

Le biiodure cristallise dans le chloroforme en cristaux prismatiques minces, creux, terminés en pointe, dont la mesure présente certaines difficultés (*Deutsche chemisch Gesellschasft*, t. XIV, p. 2645).

FLUORURE D'ARSENIC

$AsFl^3$.

Le fluorure d'arsenic est un liquide incolore, fumant à l'air, bouillant de 65° à 66°. Sa densité est égale à 2,73. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Il attaque le verre en formant du fluorure de silicium et de l'acide arsénieux; d'après M. Mac Ivor, il ne l'attaquerait pas lorsqu'il est pur (*Chemical News*, t. XXX, p. 169).

L'eau le décompose en acide arsénieux et acide fluorhydrique ou, suivant d'autres auteurs, en acide arsénieux et en une combinaison de fluorure d'arsenic et d'acide fluorhydrique, qui serait analogue à l'acide hydrofluosilicique.

Le fluorure d'arsenic se combine avec le gaz ammoniac, en donnant une masse amorphe, blanche, soluble dans l'alcool et l'éther, mais se décomposant en présence de l'eau en arsénite et fluorhydrate d'ammoniaque.

On prépare le fluorure d'arsenic en distillant dans un appareil de platine ou de plomb un mélange de 5 parties de spath fluor, 4 parties d'acide arsénieux et 10 parties d'acide sulfurique concentré.

On peut encore l'obtenir en distillant du chlorure d'arsenic avec de l'acide sulfurique et du fluorure de calcium.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC

AVEC LE SOUFRE

L'arsenic peut, comme le phosphore, se combiner avec le soufre en plusieurs proportions. Berzélius admettait 5 sulfures d'arsenic représentés par les formules suivantes :

$$As^6S — AsS^2 — AsS^3 — AsS^5 — AsS^{18}.$$

Suivant M. Nilson, qui a repris récemment l'étude de ces composés, il n'y aurait que les 3 sulfures AsS^2,AsS^3 et AsS^5, les autres produits ne seraient que des mélanges (*Journ. für prakt. Chem.* (2), t. XII, p. 295, et t. XIV, p. 1 et 145).

Berzélius pensait que la chaleur ne fournit pas le moyen d'obtenir les sulfures d'arsenic dans leurs différents degrés de combinaisons définies, et qu'en chauffant ensemble le soufre et l'arsenic, les produits résultant semblent indiquer que ces deux corps peuvent se combiner en toutes proportions.

M. Gélis, en reprenant l'étude de ces produits, est arrivé à une conclusion tout autre.

Lorsqu'on chauffe du soufre avec un excès d'arsenic, il ne se forme qu'un seul composé, c'est le bisulfure AsS^2. Ce sulfure est rouge corail, opaque, à cassure cristalline.

Quand le soufre domine, on obtient le pentasulfure AsS^5; mais la production de ce composé est accompagnée de réactions secondaires que nous allons indiquer.

Si dans un ballon de verre on chauffe 1 partie d'arsenic avec 7 ou 8 parties de soufre, l'arsenic disparaît; on obtient un liquide transparent et fluide.

Refroidi, il donne une masse élastique qui a quelquefois la consistance du caoutchouc. Avec le temps, cette masse se modifie spontanément, elle devient cassante et facile à pulvériser. L'ammoniaque la sépare en deux parties : l'une soluble qui est du pentasulfure AsS^5, l'autre insoluble qui est du soufre.

La chaleur lui fait éprouver une décomposition analogue. Distillée dans une cornue de grès, on obtient d'abord du soufre, puis du soufre chargé d'arsenic et le résidu de la cornue est du pentasulfure; mais ce dernier lui-même n'est pas stable. Si l'on continue la distillation, le pentasulfure se dédouble en trisulfure et en soufre :

$$AsS^5 = AsS^3 + 2\,S.$$

Le soufre chargé d'arsenic qui a passé à la distillation et qui s'obtient également en fondant ensemble de l'arsenic avec un excès de soufre, si on le traite par le sulfure de carbone, le produit abandonne d'abord tout le soufre ordinaire qu'il contient et le dissolvant se colore ; mais après trois ou quatre traitements, celui-ci cesse de se colorer. Cependant le sulfure de carbone n'a pas encore épuisé son action, mais il n'agit plus comme au début de l'expérience. A chaque traitement, il enlève un peu de soufre, mais il ne s'en sature plus ; il doit y avoir altération du produit par le dissolvant, et on peut se demander si cette matière est un mélange ou une combinaison.

Si c'est un mélange, ce serait du pentasulfure associé à du soufre sous un état allotropique insoluble dans le sulfure de carbone; si c'est une combinaison, sa composition lui assignerait une formule telle que AsS^{10}.

Mais si on laisse de côté ce dernier corps sur la nature duquel il y a doute, pour ne considérer que les produits de sa destruction, on voit que dans les deux cas indiqués, l'action du soufre sur l'arsenic donne AsS^2 ou AsS^5.

Lorsque le soufre et l'arsenic agissent l'un sur l'autre dans les limites de poids indiquées par ces deux composés extrêmes, on obtient suivant les quantités employées des mélanges de bi, de tri et de pentasulfure d'arsenic, le trisulfure pouvant se former directement ou résulter de la décomposition du pentasulfure.

Ces mélanges sont doués de colorations diverses, toujours très belles, et c'est

parmi ces mélanges qu'il faut placer tous les produits que nous offre le commerce sous les noms de *réalgar* et *d'orpiment artificiels*, d'*orpin de Saxe* et de *rubis d'arsenic*. (Gélis, action du soufre sur l'arsenic, *Compt. rend.*, t. LXXVI, p. 1205.)

SOUS-SULFURE D'ARSENIC OU SULFURE NOIR

As^6S.

Ce sulfure est d'un brun noirâtre; il est insoluble dans l'eau; il s'enflamme facilement lorsqu'on le chauffe dans l'air à la température de 100°. Il se décompose par la distillation en abandonnant de l'arsenic.

On l'obtient en traitant le bisulfure AsS^2 par une dissolution concentrée de potasse.

D'après M. Nilson, ce composé ne serait que de l'arsenic mélangé d'une petite quantité de sulfure d'arsenic.

BISULFURE D'ARSENIC OU RÉALGAR

AsS^2.

As	75	70,09
S^2	32	29,91
	107	100,00

Le réalgar existe dans la nature; dans certains gisements de la Hongrie, de la Saxe, de la Bohême et de la Transylvanie, on le trouve sous la forme d'un corps insoluble dans l'eau, d'un beau rouge brun; sa poussière est d'un jaune orangé. Il se rencontre quelquefois cristallisé en prismes rhomboïdaux obliques, rouges et translucides, en Transylvanie et dans le voisinage des volcans (Vésuve, Etna). Il existe également en stalactites volumineuses près d'un volcan, dans l'île de Ximo, au Japon.

On le trouve dans le commerce sous forme d'une masse vitreuse rouge, à cassure conchoïde, d'une densité égale à 3,5. Il est fusible et se volatilise sans se décomposer; il peut cristalliser par fusion et par sublimation.

Chauffé à l'air, il brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'acide arsénieux.

Il est facilement réduit par l'hydrogène.

Il est décomposé par la potasse; suivant Berzélius, il se formerait de l'arsénite de potasse, une combinaison soluble de bisulfure d'arsenic et de sulfure de potassium (hyposulfarsénite de potasse) et il se précipiterait du sous-sulfure d'arsenic As^6S.

Berzélius considérait en effet ce sulfure comme un sulfacide, pouvant s'unir aux

sulfures alcalins pour former des sulfosels, mais les expériences de M. Nilson ont montré qu'il n'en était pas ainsi.

En fondant un mélange intime de disulfure d'arsenic et d'iode, M. R. Schneider a obtenu une masse vitreuse de la couleur du réalgar, fusible un peu au-dessus de 100° et ayant pour composition $AsI^3,2AsS^3$.

Ce corps se forme suivant l'équation,

$$3AsS^2 + 3I = AsI^3,2AsS^3.$$

Le réalgar peut être obtenu artificiellement en chauffant un mélange de 1 équivalent d'arsenic et 2 équivalents de soufre, ou bien un mélange de 2 équivalents d'acide arsénieux et de 5 équivalents de soufre. On le purifie ensuite par sublimation :

$$2AsO^3 + 7S = 2AsS^2 + 3SO^2.$$

On peut encore préparer le bisulfure d'arsenic en traitant le trisulfure AsS^3 par une solution bouillante de carbonate de soude. Il se présente alors sous forme d'une poudre rouge et cristalline.

Le réalgar est employé en peinture. Il sert en outre à préparer le *feu indien*, qui se compose de 2 parties de réalgar, 24 parties de nitre et 7 parties de fleur de soufre ; ce mélange produit en brûlant une lumière blanche très éclatante.

TRISULFURE D'ARSENIC OU ORPIMENT

AsS^3.

As	75	60,98
S^3	48	39,02
	123	100,00

Ce sulfure correspond par sa composition à l'acide arsénieux AsO^3.

Il se rencontre dans la nature, ordinairement en masses lamelleuses jaunes et brillantes et très rarement en cristaux déterminés ; sa forme est celle d'un prisme rhomboïdal oblique. L'orpiment le plus estimé est tiré de la Perse et de la Chine.

L'orpiment est solide, d'une belle couleur jaune ; sa densité est 3,4. Chauffé en vase clos, il commence par fondre et se sublime ensuite vers 700° sans altération.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme pâle et se transforme en acide sulfureux et en acide arsénieux.

L'acide azotique l'attaque facilement en donnant de l'acide arsénique et de l'acide sulfurique. Il en est de même de l'eau régale.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant, il se transforme partiellement en chlorure d'arsenic.

Lorsqu'il a été obtenu par voie humide, le trisulfure d'arsenic est facilement décomposé par l'eau en acide sulfhydrique et acide arsénieux.

Passant en vapeur sur du fer chauffé au rouge, il donne de l'arsenic et du sulfure de fer.

Le cyanure de potassium au rouge le transforme en arsenic et sulfocyanate de potasse.

Le trisulfure d'arsenic fondu avec de l'iode donne une masse écarlate, assez soluble dans le sulfure de carbone bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous la forme de cristaux ayant pour formule $2(AsI^3,2AsS^3) + 3S^2I^2$. (M. R. Schneider, *Journal für praktische Chemie* (2), t. XXIII, p. 486.)

Le trisulfure d'arsenic joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins et forme des sels correspondant aux arsénites que l'on nomme des *sulfarsénites*.

Les sulfarsénites alcalins et alcalino-terreux sont solubles et leurs solutions présentent une coloration jaune. Aussi le trisulfure d'arsenic se dissout-il facilement dans l'ammoniaque, ainsi que dans les alcalis et dans les carbonates alcalins avec formation d'arsénites et de sulfarsénites.

On obtient le trisulfure d'arsenic : 1° en faisant passer un courant de gaz acide sulfhydrique à travers une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique; 2° en distillant un mélange en proportions convenables d'arsenic ou d'acide arsénieux avec du soufre.

L'orpiment est employé, comme le réalgar, comme matière colorante, principalement dans l'impression sur toiles. On le fait dissoudre dans l'ammoniaque, qui, en s'évaporant, le laisse déposer avec sa couleur primitive.

PENTASULFURE D'ARSENIC

AsS^5.

As	75	48,39
S^5	40	51,61
	115	100,00

Ce sulfure est jaune ; il est facilement fusible et conserve après sa fusion une couleur rougeâtre ; il se sublime sans s'altérer dans un gaz inerte. Il se dissout dans les alcalis et dans les sulfures alcalins en formant des sulfarséniates, qui correspondent aux arséniates.

On prépare le pentasulfure d'arsenic en chauffant de l'orpiment avec du soufre ou en traitant un arséniate par un courant d'acide sulfhydrique, et précipitant le sulfarséniate formé par l'acide chlorhydrique. Si au lieu de faire agir l'acide sulfhydrique sur un arséniate, on emploie une solution d'acide arsénique, il se forme également à la longue un précipité jaune, mais qui paraît être un mélange de soufre et de trisulfure d'arsenic, car l'alcool bouillant ou une solution faible d'ammoniaque le dédoublent ainsi.

PERSULFURE D'ARSENIC.

Suivant Berzélius, on obtiendrait le persulfure d'arsenic AsS^{18} en précipitant par l'alcool une dissolution neutre de sulfarséniate de potassium, filtrant la liqueur, et

évaporant les deux tiers environ de l'alcool ajouté ; la liqueur donne par le refroidissement des paillettes cristallines jaunes et brillantes, qui seraient le persulfure d'arsenic. Beaucoup de chimistes considèrent ces cristaux comme formés de soufre souillé par un peu de sulfure d'arsenic.

OXYSULFURE D'ARSENIC.

MM. Cloëz et Bouquet, en traitant un arséniate acide de potasse par un courant d'acide sulfhydrique, ont reconnu l'existence d'un composé AsO^3S^2, qu'ils n'ont pu isoler, mais qui forme avec les alcalis des sels isomorphes des arséniates et que l'on a nommés des sulfoxyarséniates. (*Ann. de chimie et de phys.* (3), t. XIII, p. 44.)

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC LE SÉLÉNIUM ET LE TELLURE.

Le sélénium fondu peut dissoudre une certaine quantité d'arsenic ; il se forme ainsi un composé d'un brun noir, d'une cassure brillante, qu'on peut séparer facilement de l'arsenic ou du sélénium en excès, car il est moins volatil que chacun de ces deux corps. Il distille au rouge blanc en se décomposant partiellement.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sélénhydrique dans une solution chlorhydrique d'acide arsénieux, on obtient un précipité jaune foncé, fusible à 200°, dont la composition correspond à la formule $AsSe^3$.

Le tellure se combine dans les mêmes conditions avec l'arsenic et paraît pouvoir former plusieurs composés.

COMBINAISON DE L'ARSENIC AVEC LE PHOSPHORE.

Le phosphore et l'arsenic forment un composé noir, à cassure brillante, inflammable, que l'on obtient en fondant un mélange à parties égales de ces deux corps, à l'abri de l'air ou sous une couche d'eau.

D'après M. Janowski, l'hydrogène arsénié, en réagissant sur le chlorure de phosphore, donne naissance à du phosphure d'arsenic. L'opération doit se faire dans une atmosphère formée par un gaz inerte, l'hydrogène, par exemple. On obtient ainsi un corps brun, peu soluble dans le sulfure de carbone, insoluble dans les autres dissolvants ordinaires. Chauffé à l'air, il s'enflamme en donnant de l'acide arsénieux et de l'acide phosphorique ; chauffé fortement dans un gaz inerte, il se dissocie. L'acide azotique le dissout facilement en formant des acides arsénique et phosphorique. Chauffé avec les alcalis, il dégage des hydrogènes arsénié et phosphoré ; en même temps, il y a formation d'arsénite et de phosphite et dépôt d'arsenic.

COMBINAISONS DE L'ARSENIC AVEC L'HYDROGÈNE

L'arsenic forme avec l'hydrogène un composé gazeux, correspondant au phosphure d'hydrogène PhH^3 et dont la formule est AsH^3, et un composé solide, mal défini, dont la composition n'a pu être sûrement déterminée, mais auquel on attribue la formule As^2H par analogie avec le phosphure d'hydrogène solide.

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ

AsH^3.

As	75	96,15		1 vol.
H	3	3,85		6
Éq. en poids =	78	100,00	Éq. en vol. =	4 vol.

PROPRIÉTÉS.

L'hydrogène arsénié est un gaz incolore ; son odeur est désagréable et fortement alliacée ; sa densité est 2,695 (M. Dumas) ; il se liquéfie à — 40°. L'eau en dissout 1/5 de son volume ; cette solution, au contact de l'air, absorbe de l'oxygène et laisse déposer de l'arsenic. Ce gaz n'exerce aucune action sur la teinture de tournesol. Il ne se combine pas avec les acides ; mais les dérivés que l'on obtient en substituant des radicaux alcooliques à l'hydrogène de ce composé se rapprochent de l'ammoniaque par leurs propriétés basiques.

La chaleur le décompose en hydrogène et arsenic. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube de verre chauffé au rouge, on voit se condenser sur les parties froides du tube, au delà de la portion chauffée, un anneau miroitant d'arsenic. C'est sur cette propriété qu'est fondé l'emploi de l'appareil de Marsh pour la recherche de l'arsenic.

La lumière le décompose également, mais avec lenteur. Il paraît même se détruire à la longue dans l'obscurité.

M. Ogier a mesuré la chaleur de formation de l'hydrogène arsénié en utilisant l'action sur ce gaz du brome en présence de l'eau :

$$AsH^3 + 8Br + 5HO = AsO^5 + 8HBr,$$

et évitant la production de l'acide arsénieux par l'emploi d'un grand excès de brome et l'arrivée du gaz AsH^3 par bulles très petites.

Dans cette expérience il a déterminé le poids de l'hydrogène arsénié employé : 1° en pesant directement, avant et après l'opération, le tube immergé au sein du calorimètre dans lequel se fait la réaction ; 2° en dosant par une solution titrée d'acide sulfureux le poids du brome non transformé en acide bromhydrique ; 3° en dosant l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

M. Ogier a trouvé ainsi que la chaleur de formation de l'hydrogène arsénié, à partir des éléments, est représentée par une absorption de — $36^{cal},7$.

Ainsi que les autres gaz formés avec absorption de chaleur, l'hydrogène arsénié est très rapidement détruit par l'étincelle électrique. Une seule étincelle suffit pour provoquer un abondant dépôt du métalloïde ; au bout de quelques instants, le volume est augmenté de moitié ; le gaz restant n'a plus l'odeur de l'hydrogène arsénié, n'est plus absorbé par le sulfate de cuivre, brûle enfin avec les caractères de l'hydrogène pur sans fournir de vapeurs blanches d'acide arsénieux.

Soumis à l'action de l'effluve électrique, il subit une décomposition remarquable, sur laquelle nous reviendrons en parlant de l'arséniure d'hydrogène solide. (J. Ogier. — *Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium* (Thèse de doctorat), 1880.)

L'hydrogène arsénié brûle au contact d'un excès d'air avec une flamme livide, en donnant de l'eau et de l'acide arsénieux :

$$AsH^3 + 6\,O = AsO^3 + 3HO.$$

Ainsi, introduit-on dans un flacon de l'hydrogène arsénié avec un excès d'oxygène, c'est-à-dire au moins 3 volumes d'oxygène pour 2 d'arséniure d'hydrogène, et approche-t-on de son orifice un corps enflammé, il se produit une violente détonation : on obtient de l'eau et de l'acide arsénieux, qui apparaît dans le flacon sous forme d'une fumée qui se dépose en laissant une poudre blanche.

Si l'air est en quantité insuffisante, ou si la flamme est refroidie par le contact d'un corps froid, une partie de l'arsenic échappe à la combustion et se dépose sous forme d'une couche brun noir. C'est ce qu'on observe si l'on enflamme de l'hydrogène arsénié contenu dans une éprouvette.

L'hydrogène arsénié humide, abandonné dans un flacon, se décompose et laisse déposer sur les parois du flacon un dépôt arsenical d'un brun noir.

Le chlore le décompose en produisant un vif dégagement de chaleur et de lumière. Pour réaliser cette expérience, on fait arriver dans une éprouvette d'hydrogène arsénié du chlore bulle à bulle : chacune de ces bulles produit une petite détonation et une lueur assez vive avec dépôt d'arsenic. Le brome et l'iode le décomposent également, mais avec moins d'énergie. Si le chlore est en excès, ce que l'on réalise en faisant arriver l'arséniure d'hydrogène bulle à bulle dans une éprouvette de chlore, il se forme de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'arsenic. Lorsqu'on chauffe du soufre ou du phosphore dans de l'hydrogène arsénié, ce gaz est décomposé ; il se produit des hydrogènes sulfuré ou phosphoré et en même temps du sulfure ou du phosphure d'arsenic. Le potassium, le sodium, l'étain, chauffés au contact de ce gaz, déterminent la mise en liberté de l'hydrogène et en même temps se combinent avec l'arsenic.

L'acide azotique, l'eau régale, les solutions de chlorures décolorants donnent, avec l'arséniure d'hydrogène, de l'eau et de l'acide arsénieux ou de l'acide arsénique.

L'hydrogène arsénié est absorbé par une dissolution de sulfate de cuivre ; il se forme de l'eau et de l'arséniure de cuivre :

$$AsH^3 + 3(CuO,SO^3) = AsCu^3 + 3(SO^3,HO).$$

On utilise cette réaction pour reconnaître la pureté de l'arséniure d'hydrogène ; si ce gaz contient de l'hydrogène, ce qui a lieu presque toujours, ce dernier reste comme résidu.

L'hydrogène arsénié est absorbé de même par les sels d'argent :

$$6(AgO,AzO^5) + 3HO + AsH^3 = 6(AzO^5,HO) + Ag + AsO^3.$$

De là l'emploi des sels d'argent pour purifier l'hydrogène préparé avec le zinc qui contient des traces d'arsenic.

On obtient des réactions analogues avec les sels d'or et de platine.

L'hydrogène arsénié est très vénéneux : un chimiste allemand, Gehlen, mourut pour en avoir respiré une petite quantité. Même à très petite dose, il occasionne des vertiges et des vomissements.

On analyse l'hydrogène arsénié, comme l'hydrogène phosphoré, en chauffant un volume connu de ce gaz avec des métaux, tels que le potassium ou le sodium, qui se combinent avec l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

On reconnaît qu'un volume d'hydrogène arsénié contient 1,5 volume d'hydrogène. En retranchant de la densité de l'hydrogène arsénié, 2,695, une fois et demie la densité de l'hydrogène 0,1038, le reste, 2,5912, représente le poids de la vapeur d'arsenic contenue dans un volume d'hydrogène arsénié. Ce dernier nombre est sensiblement le quart de la densité de la vapeur d'arsenic.

Un volume d'hydrogène arsénié contient donc 1 volume 1/2 d'hydrogène et 1/4 de volume de vapeur d'arsenic.

La formule AsH^3 représente 1 volume de vapeur d'arsenic et 6 volumes d'hydrogène, ou 4 volumes d'hydrogène arsénié. On a adopté cette formule par suite des analogies de ce corps avec le phosphure d'hydrogène gazeux.

PRÉPARATION.

Ce gaz se produit toutes les fois que l'on introduit dans un appareil à hydrogène, contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu, un composé oxygéné de l'arsenic.

Pour préparer ce gaz, on attaque par l'acide sulfurique hydraté une combinaison d'arsenic et de zinc, obtenue en fondant des quantités égales de zinc et d'arsenic.

Le mélange est introduit dans un ballon ; on détermine la réaction en chauffant légèrement :

$$AsZn^3 + 3(SO^3,HO) = AsH^3 + 3(ZnO,SO^3).$$

(Soubeiran. — Mémoire sur les arséniures d'hydrogène, *Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIII, p. 407.)

On pourrait encore traiter par l'acide chlorhydrique une combinaison d'arsenic et d'étain :

$$AsSn^3 + 3HCl = AsH^3 + 3SnCl.$$

Sérullas obtenait ce gaz en décomposant par l'eau une combinaison d'antimoine, d'arsenic et de potassium, préparée en chauffant ensemble de la crème de tartre, de l'antimoine et de l'acide arsénieux.

Le gaz préparé par ces différentes méthodes n'est pas entièrement pur ; il renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène, dont on peut constater la présence au moyen d'une dissolution de sulfate de cuivre qui absorbe l'hydrogène arsénié et laisse un résidu d'hydrogène pur.

On obtient de l'hydrogène arsénié pur en décomposant par l'eau ou par un acide faible l'arséniure de sodium, que l'on prépare en faisant réagir sur le sodium l'hydrogène arsénié, que donnent les méthodes précédentes. On recueille ainsi un gaz contenant fort peu d'hydrogène libre.

ARSÉNIURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

Ce corps se présente sous l'aspect d'une poudre brune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se décompose à 200° en arsenic et hydrogène ; il brûle à l'air comme l'amadou au contact d'un corps enflammé. L'acide azotique monohydraté, le chlore et le brome l'attaquent avec incandescence.

Ce composé paraît se produire dans des circonstances assez diverses. Gay-Lussac et Thenard ont obtenu ce corps en décomposant par l'eau l'arséniure de potassium.

H. Davy a signalé sa formation dans la décomposition de l'eau, par la pile, lorsqu'on emploie un fragment d'arsenic comme électrode négative.

On a considéré assez longtemps comme de l'arséniure d'hydrogène solide la matière brune qui se dépose sur les parois des flacons dans lesquels on a conservé du gaz hydrogène arsénié, ou encore celle qui prend naissance dans l'action lente du chlore sur le même gaz. Soubeiran a montré que ces dépôts étaient formés par de l'arsenic.

D'après M. Blondlot, l'hydrogène arsénié solide peut se produire lorsqu'on introduit de l'acide arsénieux dans un flacon contenant du zinc et de l'acide sulfurique étendu, s'il se trouve en présence de petites quantités d'un composé nitreux ; mais il faut pour cela que la solution ne contienne aucun sel métallique, attendu que ces sels, déposant un métal à la surface du zinc, empêcheraient cette formation. La présence dans le flacon de matières organiques s'oppose également à la production de cet hydrure solide (*Répertoire de chimie appliquée*, 1863).

Beaucoup de chimistes ont admis que le dépôt qui se forme lorsqu'on traite l'arséniure de zinc par l'acide chlorhydrique est de l'hydrure d'arsenic.

Soubeiran, en 1830 (*Ann. de chim. et de phys.* (2), t. XLIII, p. 421), nia le fait et démontra que le corps ainsi obtenu ne renferme pas d'hydrogène. Wiederhold (*Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 61) annonça qu'on obtient de l'hydrure d'arsenic en traitant par l'acide chlorhydrique une combinaison de 1 partie d'arsenic et de 5 parties de zinc, tandis que ce corps ne se forme pas par l'action du même acide

sur une combinaison de 1 partie d'arsenic et de 3 parties ou moins de zinc. Il expliqua ainsi pourquoi Soubeiran n'avait pas obtenu d'arséniure solide d'hydrogène. Wiederhold fit l'analyse du produit obtenu et lui assigna la formule As^2H.

M. Engel, en traitant une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique par de l'acide hypophosphoreux en excès, obtint un précipité brun, présentant tous les caractères du produit obtenu par Wiederhold; il pensa avoir préparé ainsi de l'hydrure d'arsenic, mais l'analyse lui apprit que c'était de l'arsenic dans un grand état de division. Il répéta alors les expériences de Wiederhold en suivant exactement le mode de préparation qu'il avait indiqué, et n'obtint que de l'arsenic. (Engel. — Recherches sur l'hydrure d'arsenic. — *Compt. rend.*, t. LXXVII, p. 1545.)

M. Ogier a constaté récemment qu'en soumettant l'hydrogène arsénié gazeux à l'action de l'effluve électrique, il se forme un dépôt noir qui semble être un hydrure solide analogue à celui que fournit l'hydrogène phosphoré. En effet, l'hydrogène ne se retrouve pas en totalité : 20cc,4 d'hydrogène arsénié ont fourni après l'effluve 26cc,2 d'hydrogène pur, au lieu de 30cc,6 qu'exigerait la mise en liberté totale de l'hydrogène. Il y a donc formation d'un hydrure voisin de la formule As^2H. La réaction

$$\underbrace{2AsH^3}_{8\text{ vol.}} = As^2H + \underbrace{5H.}_{10\text{ vol.}}$$

exigerait en effet le rapport $\frac{1}{1,25}$ entre le gaz primitif et le gaz résidu : on trouve ici $\frac{1}{1,23}$. (J. Ogier : Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium. *Thèse de doctorat*, 1880.)

DOSAGE DE L'ARSENIC.

On peut doser l'arsenic à l'état de sulfure ou à l'état d'arséniate insoluble ou par des liqueurs titrées.

Dosage à l'état de sulfure. — Pour doser l'arsenic par cette méthode, il faut qu'il soit à l'état d'acide arsénieux, car l'acide arsénique n'est décomposé que très lentement par l'hydrogène sulfuré, et la précipitation du sulfure, souvent incomplète, est toujours difficile. Il est donc nécessaire, si la liqueur contient de l'acide arsénique, de transformer cet acide en acide arsénieux. Cette réduction se fait aisément en traitant la liqueur par une dissolution d'acide sulfureux; lorsque la réduction est opérée, ou chauffe doucement et sans déterminer l'ébullition du liquide, pour chasser l'excès d'acide sulfureux. La liqueur, ne contenant que de l'acide arsénieux, est acidifiée par de l'acide chlorhydrique et introduite dans un flacon bouché à l'émeri, puis sursaturée par de l'acide sulfhydrique. Une heure après, on fait passer un courant d'acide carbonique jusqu'à ce que tout l'excès d'acide sulfhydrique soit éliminé. Le précipité, recueilli sur un filtre taré, est lavé, ensuite desséché à 100° et pesé. Ce sulfure (AsS^3) contient 60,98 pour 100 d'arsenic.

Cette méthode ne donne pas des résultats exacts quand la liqueur renferme des substances qui décomposent l'hydrogène sulfuré; dans ce cas le sulfure est mélangé à du soufre précipité. Pour le constater, il faut faire l'analyse du précipité et doser le soufre et l'arsenic. Le sulfure est alors traité par l'acide azotique ; l'acide sulfurique produit est précipité à l'état de sulfate de baryte et le poids de ce dernier fait connaître celui du soufre. Quant à l'acide arsénique, on le dose à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien.

Quelques chimistes traitent le résidu de sulfure d'arsenic et de soufre par l'ammoniaque, en se fondant sur la solubilité du sulfure dans cet alcali ; le résidu est du soufre pur. Mais il faut remarquer que le soufre étant légèrement soluble dans une dissolution ammoniacale de sulfure d'arsenic, le résultat obtenu n'est qu'approximatif.

Les arséniates insolubles qui se prêtent le mieux à la détermination de l'arsenic sont ceux de plomb, de fer ou de magnésie et d'ammoniaque.

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de plomb. — Ce procédé est applicable au dosage de l'acide arsénique libre ou faisant partie de composés qui ne renferment pas de principes fixes susceptibles de le devenir en présence de l'oxyde de plomb. On introduit dans une capsule de porcelaine ou de platine pesée d'avance une quantité connue de la dissolution arsenicale à laquelle on ajoute ensuite un poids déterminé d'oxyde de plomb pur et récemment préparé par la calcination de l'azotate de plomb. Il faut environ 5 à 6 parties de cet oxyde pour 1 partie d'acide arsénique. Après avoir évaporé avec précaution tout le liquide, on chauffe lentement et graduellement le résidu et on le maintient pendant quelque temps au rouge naissant. Il reste un mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb. On retranche du poids total de ce résidu celui de l'oxyde de plomb, et la différence indique le poids de l'acide arsénique qui se trouve dans la portion de la liqueur employée.

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate de fer. — L'arsenic peut être dosé de cette manière lorsqu'il existe dans une liqueur à l'état d'acide arsénique et ne contenant pas d'autres bases que les alcalis. Si l'arsenic n'était pas sous forme d'acide arsénique, on devrait d'abord l'amener à cet état. Si cet acide était associé à d'autres bases que les alcalis, il faudrait fondre le produit avec un mélange d'azotate de potasse et de carbonate de soude, pour le tranformer en arséniates alcalins solubles et en oxydes métalliques insolubles.

On dissout une quantité connue de fer dans l'acide azotique, on mélange cette solution à la liqueur arsenicale et on ajoute de l'ammoniaque en excès. L'oxyde de fer se précipite en entraînant la totalité de l'acide arsénique à l'état d'arséniate de fer basique. Il est nécessaire que l'oxyde de fer soit en excès, autrement le précipité serait gélatineux et ne pourrait être qu'imparfaitement lavé. Le précipité est rouge brun quand l'oxyde de fer est en quantité suffisante; la proportion qu'il convient d'employer est 1 partie de fer pour 2 parties d'acide arsénique que l'on suppose exister dans la substance à analyser. La liqueur est placée dans un endroit chaud ; lorsque le précipité est rassemblé, on le recueille sur un filtre, on le lave avec soin et on le dessèche. Il faut ensuite le calciner à une chaleur modérée au commencement, pour que l'ammoniaque soit volatilisée sans que l'acide arsénique soit réduit,

puis on chauffe au rouge intense. Il suffit de retrancher du poids du précipité celui connu de l'oxyde de fer pour connaître la quantité d'acide arsénique qu'il contient (Berthier).

En remplaçant dans ce procédé l'ammoniaque par le carbonate de baryte, il est possible de doser l'arsenic à l'état d'arséniate de fer en présence des oxydes métalliques qui ne sont pas précipités par le carbonate de baryte. La liqueur arsenicale, mélangée à un poids déterminé de fer en dissolution dans l'acide azotique, est mise en contact pendant plusieurs heures et à froid avec un excès de carbonate de baryte. Au bout de ce temps, le précipité insoluble que contient la liqueur renferme l'oxyde de fer, l'acide arsénique et l'excès de carbonate de baryte. Ce précipité est lavé d'abord par décantation, puis sur un filtre ; ensuite il est calciné pendant longtemps à une chaleur modérée. Le résidu de cette calcination est pesé et dissous dans l'acide chlorhydrique ; la baryte est alors précipitée à l'état de sulfate. Le poids du sulfate de baryte produit sert à calculer celui du carbonate de baryte. La quantité d'acide arsénique est obtenue en retranchant du poids du résidu les poids connus du carbonate de baryte et de l'oxyde de fer.

Si la liqueur à analyser contenait de l'acide sulfurique, il faudrait, avant de commencer le dosage, éliminer cet acide par le chlorure de barium (Kobell).

Dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. — Pour employer ce procédé, il faut encore que l'arsenic soit à l'état d'acide arsénique. La liqueur est d'abord mélangée avec un excès d'ammoniaque, qui ne doit point la troubler, même après quelque temps ; puis on y verse un léger excès d'une dissolution de sulfate de magnésie additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, en proportions telles que la magnésie ne soit pas précipitée par l'ammoniaque. L'acide est complètement précipité à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien insoluble. Après douze heures de repos, le précipité recueilli sur un filtre desséché et taré est lavé avec de l'eau ammoniacale, desséché à 100° et pesé. L'arséniate ammoniaco-magnésien, desséché à 100°, renferme 62,9 pour 100 d'acide arsénique ; il correspond à la formule $AzH^4O,2MgO,AsO^5+HO$ (Levol).

On admet généralement que l'on ne peut pas calciner ce sel pour le transformer en pyroarséniate de magnésie, parce que l'arsenic serait réduit en partie et volatilisé. Cependant M. Mac Yvor dit avoir obtenu de bons résultats en séchant l'arséniate ammoniaco-magnésien à 120°, puis l'introduisant dans un creuset de porcelaine qu'il porte successivement à 140 et à 180° dans une étuve à air, et qu'il chauffe ensuite sur un brûleur de Bunsen et finalement à la lampe d'émailleur. (*Chemical News*, t. XXXII, p. 283.)

M. Chancel, pour évaluer la proportion d'acide arsénieux contenue dans une liqueur, utilisa la propriété que possède l'iode de transformer instantanément, au sein d'une liqueur alcaline, l'acide arsénieux en acide arsénique :

$$AsO^3+2(NaO,HO)+2I+HO=2NaI+AsO^5 3HO,$$

et se servit à cet effet d'une liqueur titrée d'iode.

DOSAGE DE L'ARSENIC PAR LES LIQUEURS TITRÉES.

Le procédé, indiqué par MM. Champion et Pellet, n'est qu'une modification de celui de M. Chancel : il est fondé sur les réactions suivantes :

1° Transformation de l'arsenic en sulfure ;

2° Dissolution du sulfure d'arsenic dans l'ammoniaque et saturation par l'acide acétique ;

3° Titrage de l'arsenic par l'iode en présence de l'amidon.

Pour préparer la solution titrée d'iode, on mélange 3gr,2 d'iode pulvérisé, 10 gr. d'iodure de potassium et de l'eau distillée de manière à former un volume total de 1 litre.

Voici maintenant comment on opère :

Si la solution dans laquelle on veut doser l'arsenic contient d'autres acides que l'acide chlorhydrique à l'état de liberté, on sature par l'ammoniaque et on redissout le précipité dans un excès d'acide chlorhydrique, ensuite on traite par l'acide sulfhydrique la solution maintenue à la température de 70 à 75°.

On recueille sur un filtre le sulfure d'arsenic formé et on le lave jusqu'à ce que l'eau de lavage en présence de l'iode et de l'amidon, donne une coloration bleue. On verse ensuite environ 20cc d'ammoniaque sur le filtre pour dissoudre le précipité et on lave ; on amène le volume total à 200cc. On prend 20cc de la solution précédente, on ajoute 1 litre d'eau ; on acidule par quelques centimètres cubes d'acide acétique et on ajoute 2cc d'une solution d'amidon à 1 pour 100. On titre ensuite avec la solution d'iode jusqu'à coloration bleue. Cette première coloration disparaît après quelques secondes ; on ajoute de nouveau de l'iode jusqu'à ce que la coloration bleue persiste. Il faut en général trois additions successives, représentant 1 à 2 de la solution d'iode.

Pour faire la correction relative à l'excès d'iode employé pour obtenir une coloration bleue persistante, on introduit dans 1 litre d'eau les quantités d'ammoniaque, d'acide acétique et d'amidon employées dans le titrage précédent et on verse la solution d'iode jusqu'à coloration bleue persistante et égale. Soit 1cc. Si on a employé, par exemple, 4cc,95 de la solution d'iode dans le premier essai pour obtenir la coloration bleue, le titre réel sera $4,95 - 1 = 3,95$, correspondant à 0gr,002 d'arsenic, d'où les 200cc de la solution ammoniacale renfermaient 0gr,02 d'arsenic.

Pour le titrage de la solution d'iode, les auteurs ont pris 5cc,9 de la liqueur chlorométrique ordinaire (10cc = 0gr,0444 d'AsO^5) soit : 5cc,9 correspondant à As 0gr,02.

Ils ont trouvé que 1 gr. d'iode correspondait à 0gr,166 d'arsenic.

(*Bullet. de la Soc. chim.*, t. XXVI, p. 541).

MM. Millot et Maquenne ont appliqué au dosage de l'arsenic le procédé employé assez généralement aujourd'hui pour doser l'acide phosphorique. Dans une liqueur neutre ou légèrement acide, l'acide arsénique est complètement précipité à l'ébullition par l'acétate d'urane. Si ce réactif est versé goutte à goutte, on est averti que la précipitation est complète par la teinte brune que prend une goutte du liquide

lorsqu'on la met en contact d'une goutte de ferrocyanure de potassium déposée sur une plaque de porcelaine, et si la liqueur d'urane a été titrée avec une dissolution connue d'acide arsénique pur, on pourra conclure du volume employé la teneur en arsenic du liquide analysé.

A cause de l'équivalent élevé de l'acide arsénique, il est nécessaire d'employer une liqueur d'urane plus étendue que pour l'acide phosphorique. Les auteurs emploient une dissolution contenant 20 gr. d'acétate d'urane par litre. Elle précipite environ 5 milligrammes d'acide arsénique par c. c.

L'acide arsénique doit être complètement séparé de toutes les bases avec lesquelles il pourrait donner des combinaisons insolubles dans l'acide acétique faible. On y arrive facilement en décomposant par l'acide azotique pur et fumant l'hydrogène arsénié que produit la matière dans l'appareil de Marsh. Après deux heures, la volatilisation de l'arsenic est généralement complète. On s'en assure en enflammant le gaz qui s'échappe de l'appareil. On évapore alors à sec le liquide qui contient tout l'arsenic à l'état d'acide arsénique, on redissout, on ajoute 10^{cc} d'acétate de soude et on titre par l'urane.

Si l'arsenic était mélangé d'antimoine, ce dernier se déposerait pendant l'évaporation et ne gênerait en rien le dosage (*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 1404).

M. Houzeau a donné un mode volumétrique de dosage de l'arsenic applicable au cas où ce métalloïde n'existe qu'en petite quantité, soit seul, soit mélangé à de l'antimoine. Ce procédé repose sur la réduction de l'azotate d'argent par les hydrogènes arsénié et antimonié. De l'argent précipité et de l'acide arsénieux formé dans cette réduction, on peut conclure l'arsenic et l'antimoine.

On introduit la substance à essayer dans un appareil de Marsh et on fait passer le gaz dans une solution titrée d'azotate d'argent, additionnée de 2 ou 3 gouttes d'acide azotique ou plutôt d'acide acétique, pour empêcher la précipitation de l'arsénite d'argent.

L'argent resté en dissolution est dosé par une solution normale de chlorure de sodium. Le dosage de l'arsenic, qui est transformé en acide arsénieux, peut aussi se faire en titrant ce dernier. A cet effet, on précipite l'argent par une solution de chlorure de sodium, puis on titre dans une portion déterminée de la liqueur filtrée l'acide arsénieux par le permanganate, d'après le procédé de M. Thenard.

L'arsenic et l'antimoine, s'ils sont ensemble, sont donnés par le titrage de l'argent restant dans la solution : l'arsenic étant donné directement, on en peut conclure l'antimoine par différence. Si l'arsenic et l'antimoine sont mélangés de matières organiques, il faut d'abord détruire celles-ci.

Quelques chimistes ont avancé que l'hydrogène seul pouvait réduire l'azotate d'argent; l'auteur pense que cela n'est pas (*Comptes rendus*, t. LXXV, p. 1823).

Une autre méthode pour séparer l'arsenic de l'antimoine consiste à faire agir l'hydrogène arsénié et l'hydrogène antimonié sur l'azotate d'argent. L'arsenic se dissout à l'état d'acide arsénieux avec réduction d'argent à l'état métallique, tandis que l'antimoine forme avec l'argent un antimoniure insoluble Ag^3Sb. Il est toujours facile de reconnaître la présence de l'acide arsénieux dans la solution, soit par l'ammoniaque en présence de l'argent, soit par l'acide sulfhydrique lorsque tout l'argent a été précipité. Pour l'antimoine, on éprouve plus de difficulté, surtout lorsque l'arsenic domine dans le mélange. La quantité d'argent réduit est alors

très grande, et si l'on traite le précipité par l'acide chlorhydrique, une partie de l'argent se dissout toujours avec l'antimoine et masque la couleur caractéristique du sulfure lorsqu'on précipite la liqueur acide par l'hydrogène sulfuré. On réussit à dissoudre l'antimoine seul en faisant bouillir le mélange avec de l'acide tartrique, après plusieurs lavages à l'eau bouillante pour enlever toute trace d'acide arsénieux.

D'après l'auteur, on pourrait facilement de cette manière reconnaître 0,5 d'antimoine en présence de 99,5 d'arsenic et 0,5 d'arsenic en présence de 99,5 d'antimoine, même en opérant sur de très petites quantités. (A. W. Hofmann, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXV, p. 286.)

Séparation de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique. — Lorsqu'une liqueur contient à la fois de l'acide arsénieux et de l'acide arsénique, on peut séparer et doser ces acides par plusieurs procédés différents.

Un premier consiste à ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la liqueur contenant les deux acides, et à précipiter l'acide arsénique à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien. L'acide arsénieux qui reste en dissolution est dosé à l'état de sulfure d'arsenic.

Dans le second procédé, on dose comme précédemment l'acide arsénique sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien; une autre partie de la substance à analyser est traitée par l'acide chlorhydrique, et l'acide arsénieux contenu dans la solution ainsi obtenue est dosé par une méthode indirecte, basée sur la propriété que possède l'acide arsénieux de réduire le chlorure d'or, en passant lui-même à l'état d'acide arsénique. Le poids de l'or peut servir à calculer celui de l'acide arsénieux, 100 parties d'or correspondant à 75,4 parties d'acide arsénieux. On emploie ordinairement pour cette opération une dissolution de chlorure double d'or et de sodium; on ajoute un excès de cette solution à la liqueur arsénieuse, dans laquelle il ne doit se trouver aucun corps oxydant. Après quelques jours de repos, l'or est complètement précipité; il faut le détacher avec soin des parois du vase où il adhère, le recueillir sur un filtre et le calciner. La liqueur filtrée doit être mise à part pour s'assurer si, après quelques jours, elle ne précipite plus d'or métallique.

Un troisième procédé consiste à partager la matière à doser en deux parties égales : dans la première, l'acide arsénique est déterminé par l'une des méthodes que nous avons décrites ; dans la seconde, on évalue la quantité d'acide arsénieux à l'aide d'une liqueur titrée d'iode, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Dosage de l'arsenic dans les substances organiques. — M. Brugelmann a indiqué une méthode qui consiste à brûler la matière organique dans un courant d'oxygène et à condenser les produits par une couche incandescente de chaux pure.

On opère dans un tube en verre de Bohême, ouvert aux deux bouts, d'un diamètre intérieur de 12 millimètres et long de 50 centimètres. On y introduit successivement : 1° Une feuille de platine, large de 2 centimètres, roulée en spirale et formant tampon ; 2° une couche de chaux en grain qu'on tasse légèrement pour qu'elle occupe toute la largeur du tube ; on donne à cette couche une longueur de 10 centimètres ; 3° une couche de fragments de verre très peu fusible ; 4° une couche d'amiante de 15 centimètres ; 5° la substance introduite directement dans le tube ou contenue dans une nacelle. Enfin le tube est fermé par un bouchon portant un tube étroit par lequel arrive l'oxygène. On chauffe la chaux au rouge, on fait arri-

ver l'oxygène et on commence la combustion de la substance. L'oxygène doit toujours être en excès dans le tube, de sorte que les produits arrivant sur la chaux ient entièrement brûlés. Dans aucun cas, celle-ci ne doit noircir.

La combustion achevée, on casse le tube à l'endroit où la couche d'amiante touche au verre; on chauffe le contenu avec de l'eau, puis on ajoute peu à peu de l'acide azotique jusqu'à dissolution complète. L'acide arsénique est dosé volumétriquement dans la liqueur par le nitrate d'urane. (*Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XV, p. 1, et t. XVI, p. 1.)

Dosage de l'arsenic dans les eaux minérales. — L'acide arsénieux existe dans un grand nombre d'eaux minérales, combiné généralement à la chaux ou à l'oxyde de fer. Il se rencontre plutôt dans les dépôts ocreux que produisent ces eaux, parce que les sels qu'il forme, se trouvant dissous dans un excès d'acide carbonique, sont précipités au contact de l'air. Les eaux contiennent 0gr,0003 à 0gr,001 d'arsenic par litre; aussi, pour doser cette substance, il est nécessaire d'opérer sur 60 à 80 litres d'eau. Il faut, pour doser l'arsenic dans une eau minérale, commencer par traiter à chaud le résidu de l'évaporation de l'eau par un excès d'acide sulfurique, carboniser légèrement les matières organiques sans évaporer le liquide jusqu'à siccité et ajouter de l'eau distillée; ensuite, on fait bouillir pour dissoudre les acides arsénieux et arsénique, on filtre et l'on introduit le liquide dans un ballon, avec du zinc et de l'acide sulfurique. Ce ballon communique avec un tube en U rempli de coton et de chlorure de calcium, et avec deux appareils à boules contenant de l'acide azotique. L'hydrogène arsénié qui se dégage est transformé en acide arsénique; l'acide azotique contenu dans les boules est évaporé à siccité; le résidu, qui n'est que de l'acide arsénique, est redissous dans l'eau et dosé par l'azotate d'argent ammoniacal. La quantité d'acide arsénique peut être déterminée en pesant le précipité d'arséniate d'argent, ou bien par la méthode volumétrique, en préparant une liqueur normale d'azotate d'argent, qu'on verse goutte à goutte à l'aide d'une burette graduée dans la dissolution d'acide arsénique saturée d'ammoniaque. Connaissant le nombre de divisions de la burette qu'il faut employer pour précipiter 1 décigramme d'acide arsénique, il est facile de trouver par une proportion la quantité d'arsenic contenue dans l'eau essayée (O. Henry).

RECHERCHE DE L'ACIDE ARSÉNIEUX DANS LES CAS D'EMPOISONNEMENT.

L'acide arsénieux est fréquemment employé pour commettre des empoisonnements, parce qu'on se le procure avec facilité dans le commerce. Les développements que nous allons donner feront connaître la marche à suivre dans les expertises chimiques relatives à des empoisonnements de ce genre.

Souvent on peut retrouver l'acide arsénieux à l'état de liberté dans les matières mêmes dont l'ingestion a produit l'empoisonnement, ou dans les matières vomies, dans les selles, dans les replis de l'estomac ou dans le canal intestinal.

Mais souvent aussi, il faut chercher l'acide arsénieux dans les divers organes de l'économie où il a été porté par l'absorption ; ce dernier cas se présente quand le cadavre a été inhumé et a séjourné dans la terre.

Lorsque l'acide arsénieux est simplement mêlé à des matières solides ou liquides, on peut en général l'en séparer par des moyens mécaniques, par des lavages ou par l'emploi de réactifs très simples.

Le corps que l'on extrait ainsi est considéré comme de l'acide arsénieux lorsqu'il présente les caractères distinctifs de ce composé, caractères que nous avons indiqués précédemment et que nous pouvons résumer ainsi :

1° Mêlé avec du charbon et placé dans un petit tube étroit, fermé à son extrémité, puis recouvert d'un petit morceau de charbon, ou encore additionné de cyanure de potassium, et chauffé dans la flamme d'un bec de Bunsen, il produit aussitôt de l'arsenic qui se sublime en un anneau miroitant d'un aspect métallique.

2° Le sublimé arsenical, projeté sur des charbons ardents, répand une odeur alliacée tellement caractéristique, qu'elle permet de reconnaître les plus faibles quantités d'arsenic.

3° L'anneau sublimé se dissout sans coloration dans l'acide azotique mêlé d'une trace d'acide chlorhydrique, et, en évaporant la liqueur, on reconnaît que le produit de l'évaporation est solide, blanc, et que sa dissolution aqueuse forme avec l'azotate d'argent légèrement ammoniacal un précipité rouge-brique d'arséniate d'argent.

4° L'acide sulfhydrique forme, au bout de quelque temps, dans la dissolution précédente, un précipité jaune, floconneux, de pentasulfure d'arsenic, soluble sans coloration dans l'ammoniaque.

Les acides et particulièrement l'acide chlorhydrique en excès, séparent de cette dissolution ammoniacale le sulfure d'arsenic sous la forme d'un précipité jaune.

5° On peut décomposer ce sulfure, et en retirer l'arsenic métallique, soit en le mêlant avec de la soude et le chauffant au rouge dans un courant d'hydrogène, soit en le calcinant avec un peu de chaux vive dans un petit tube fermé par un bout. La chaux s'empare du soufre, et l'arsenic se volatilise de nouveau en formant un anneau d'un aspect métallique.

6° L'anneau arsenical, chauffé dans un tube ouvert aux deux bouts et légèrement incliné, se déplace par la chaleur, et le courant d'air qui traverse le tube le transforme en une poudre blanche cristalline, dans laquelle on distingue à la loupe de petits octaèdres d'acide arsénieux. Cette poudre, dissoute dans quelques gouttes d'acide chlorhydrique, donne avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune de sulfure d'arsenic AsS^3, dont on peut retirer de nouveau l'arsenic par les méthodes que nous venons d'indiquer.

7° Le sulfate de cuivre légèrement ammoniacal forme dans la dissolution chlorhydrique d'acide arsénieux un précipité vert (vert de Scheele).

8° Si l'on met dans un petit tube fermé à une extrémité une petite quantité d'acide arsénieux mélangée à une quantité un peu plus grande d'acétate de potasse ou de soude, et que l'on chauffe, une partie de l'acide est réduit à l'état d'arsenic : il se dégage en même temps l'odeur particulière, très désagréable, de cacodyle.

9° L'arsenic peut être facilement reconnu au chalumeau, en traitant la combinaison arsenicale sur le charbon à la flamme intérieure du chalumeau, après avoir eu soin de le mélanger à de la soude; l'odeur alliacée de l'arsenic se dégage alors, ce qui permet de reconnaître les plus petites quantités d'arsenic dans un composé arsenical.

Il ne faut pas négliger de mélanger la substance avec la soude, car l'acide arsénieux se volatilise si rapidement, qu'il n'est pas réduit ou ne l'est qu'en partie; l'odeur alliacée ne peut pas alors être observée nettement.

10° La matière à essayer est introduite dans l'appareil de Marsh.

Le principe de cet appareil, qui sert à reconnaître dans une liqueur les plus faibles quantités d'un composé arsenical (jusqu'aux millionièmes) repose sur ce fait que les acides arsénieux et arsénique, introduits dans un appareil à hydrogène, se transforment en eau et hydrogène arsénié.

L'appareil proposé par Marsh, chimiste anglais, en 1836, était composé d'un tube de verre recourbé en siphon à branches inégales, de 2 à 2 centimètres et demi de diamètre intérieur; la branche la plus longue est ouverte; la plus courte reçoit à l'aide d'un bouchon un tube terminé par une ouverture très étroite et muni d'un robinet. Une lame de zinc, fixée au bouchon, est suspendue dans la petite branche, à quelques centimètres au-dessus de la courbure.

Pour mettre en activité l'appareil, le robinet étant fermé, on introduit par la grande branche l'eau et l'acide sulfurique, puis le produit que l'on suppose être de l'acide arsénieux. Dès que le liquide arrive au contact du zinc, le gaz se dégage, s'accumule dans la petite branche de l'appareil et refoule le liquide dans la grande. Du moment que le zinc est hors du liquide, le gaz cesse de se dégager; alors on lui donne issue en ouvrant le robinet.

L'idée de Marsh, en construisant ce petit appareil, avait été de recueillir le gaz sans perte, pour l'essayer ensuite. Voici, d'après ce chimiste, quels devaient être les caractères du gaz contenant de l'hydrogène arsénié :

1° Il devait exhaler une odeur fétide *sui generis;*

2° Allumé, il devait présenter une flamme blanchâtre;

3° Sa flamme, au contact d'un corps froid, devait produire des taches brunes ou fauves, miroitantes ou d'aspect métallique;

4° Décomposé par la chaleur dans un tube, il devait y laisser en dépôt un anneau brillant d'arsenic;

5° Brûlé au contact de l'air, il devait donner de l'acide arsénieux blanc cristallisé en octaèdres.

Orfila fut le premier qui changea la forme de cet appareil; il remplaça le tube recourbé par un flacon tubulé.

Les diverses modifications que l'on a fait subir à l'appareil de Marsh ont eu pour objet de recueillir l'arsenic sous forme d'anneau, ou à l'état d'acide arsénieux, solide ou en dissolution.

Nous décrirons d'abord l'appareil dans lequel on recueille l'arsenic sous la forme d'anneau, en suivant les indications données par une Commission de l'Académie des sciences, composée de MM. Thenard, Dumas, Boussingault et Regnault, rapporteur, laquelle adopta les dispositions imaginées par Berzélius et Liebig et légèrement modifiées par Kœppelin et Kampmann (fig. 139).

Cet appareil se compose d'un flacon à col droit qui porte un bouchon percé de deux trous; dans le premier s'engage un tube droit de 1 centimètre de diamètre, et dans l'autre se trouve un tube muni d'une boule, courbé à angle droit, qui communique avec un tube plus large C contenant de l'amiante ou du coton. A l'extrémité de ce dernier tube se trouve un tube de verre peu fusible, de 2 à

3 millimètres de diamètre intérieur : ce tube est enveloppé d'une feuille de clinquant sur une longueur d'environ 1 décimètre.

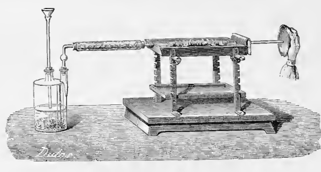


Fig. 139.

Le flacon doit être assez grand pour contenir toute la liqueur à essayer et laisser encore un vide du cinquième environ de la capacité totale. Le tube qui contient l'amiante est destiné à retenir le sulfate de zinc qui pourrait être entraîné par le dégagement d'hydrogène, et réduit ensuite dans le tube chauffé en formant des taches métalliques semblables à celles de l'arsenic.

Lorsque l'appareil est ainsi disposé, on introduit dans le flacon quelques lames de zinc pur, on recouvre le métal d'eau, et l'on verse dans le flacon une petite quantité d'acide sulfurique pur. Quand l'air contenu dans l'appareil est chassé par l'hydrogène, on peut chauffer au rouge la partie du tube qui a été recouverte de clinquant.

Cette opération préliminaire, qu'il faut prolonger pendant au moins une demi-heure, et qui a pour but de démontrer la pureté du zinc et de l'acide sulfurique employés, ne doit donner aucune tache dans le tube, si les réactifs sont purs. Alors on introduit dans le flacon le liquide à essayer, en ayant soin de le verser assez lentement pour ne pas entraîner d'air qui formerait avec l'hydrogène un mélange détonant.

Lorsque le liquide est arsenical, on voit presque immédiatement se déposer de l'arsenic dans le tube.

Quand on a obtenu, au moyen de l'appareil de Marsh, un anneau métallique, il faut soumettre cet anneau à une série d'épreuves, afin de constater qu'il possède bien les caractères de l'arsenic, épreuves que nous avons indiquées précédemment.

M. Draper a proposé de remplacer par le magnésium le zinc généralement employé dans l'appareil de Marsh, métal qu'il est difficile de se procurer exempt d'arsenic.

Comme l'attaque du magnésium est très vive, l'auteur a adopté une disposition particulière, permettant d'introduire peu à peu des bandes de ce métal dans l'appareil, en les faisant passer par un ajutage recourbé, adapté à la partie inférieure du flacon de dégagement et contenant du mercure.

En outre M. Draper a disposé sur le flacon un long tube en verre peu fusible de manière à le chauffer de distance en distance par 4 ou 5 lampes à gaz. Ce tube

est recourbé à son extrémité et plonge dans une solution d'azotate d'argent. On commence par chauffer le courant d'hydrogène, et quand l'on a constaté qu'après une demi-heure il ne se forme pas d'anneau d'arsenic, on introduit dans le flacon la solution arsenicale.

La première portion chauffée du tube fournit un anneau d'arsenic très chargé; les portions suivantes en donnent de moins en moins. Mais si l'on emploie un courant d'hydrogène rapide, une partie de l'arséniure d'hydrogène échappe toujours à la décomposition, ce qu'accuse le précipité noir produit dans la solution d'argent. Avec un courant lent de gaz, au contraire, et avec peu d'arsenic, tout ce métalloïde se dépose dans la première portion du tube.

On arrive plus complètement et plus sûrement à décomposer tout l'hydrogène arsénié par la chaleur en introduisant dans le tube un faisceau serré de fils de platine, le tube lui-même doit être étranglé dans cette partie. En chauffant ce faisceau, tout l'arsenic s'y dépose en le rendant cristallin. Le gaz qui a passé sur ce faisceau ne précipite plus l'azotate d'argent. Si l'on a pesé le faisceau de platine avant l'expérience, l'augmentation de poids qu'il aura éprouvée après que toute la liqueur arsenicale aura été décomposée dans l'appareil donne le poids de l'arsenic. Le courant d'hydrogène doit être desséché par un tube renfermant du chlorure de calcium.

On reconnaît que le gaz qui passe ne contient plus d'arsenic en chauffant momentanément le tube en deçà du faisceau de platine.

Pour retirer facilement l'arsenic fixé sur le platine, on chauffe celui-ci dans un courant d'oxygène et l'on recueille l'acide arsénieux soit à l'état d'anneau, soit dans l'eau (*Scientific American*, 1872, p. 179, 195 et 211).

L'appareil de Marsh, disposé comme nous l'avons indiqué précédemment, donne des résultats d'une grande netteté, qui suffisent pour constater la présence de l'arsenic (Rapport sur plusieurs mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsh dans les recherches de médecine légale. — Commissaires : MM. Thenard, Dumas, Boussingault, Regnault rapporteur. — *Ann. de chimie et de phys.* (3), t. II, p. 159).

Il faut noter toutefois que l'antimoine peut se séparer de sa combinaison avec l'hydrogène dans les mêmes conditions que l'arsenic. Il est donc essentiel d'examiner avec soin l'anneau et de s'assurer qu'il n'est pas formé d'antimoine. Ce corps se reconnaît aux caractères suivants :

L'antimoine, sous la forme d'anneau, ne se déplace pas par la chaleur aussi facilement que l'arsenic.

Chauffé au contact de l'air, il se transforme en une matière blanche presque insoluble, qui est beaucoup moins volatile que l'acide arsénieux.

L'anneau antimonial, traité par l'acide azotique, donne de l'acide antimonique qui est insoluble dans l'eau, et ne produit pas de coloration avec l'azotate d'argent.

Les hypochlorites alcalins, très étendus d'eau, font disparaître les taches arsenicales et n'agissent que très lentement sur les taches d'antimoine.

Pour distinguer l'hydrogène arsénié de l'hydrogène antimonié, MM. Mayençon et Bergeret emploient des bandes de papier imprégné d'une solution de sublimé corrosif. Ce papier se colore en jaune citron, puis en jaune brun pâle au contact de

l'hydrogène arsénié; avec l'hydrogène antimonié, le papier se colore en brun gris.

La réaction entre l'hydrogène arsénié et le chlorure de mercure est la suivante :

$$6HgCl + 2AsH^3 = 3Hg^2Cl + 2As + 6HCl.$$

(*Compt. rend.*, t. LXXIX, p. 118.)

Les taches antimoniales se présentent souvent dans les recherches relatives aux empoisonnements par l'acide arsénieux, parce qu'on emploie d'ordinaire l'émétique (tartrate double de potasse et d'antimoine) pour provoquer les vomissements.

Lorsqu'on obtient des anneaux contenant tout à la fois de l'arsenic et de l'antimoine, Frésénius conseille de les chauffer dans un courant d'acide sulfhydrique, puis dans un courant d'acide chlorhydrique ; il s'est formé du sulfure d'arsenic et d'antimoine, le sulfure d'antimoine est entraîné à l'état de chlorure, tandis que le sulfure d'arsenic reste inattaqué.

Pour pouvoir recueillir, à l'aide de l'appareil de Marsh, tout l'arsenic contenu dans le composé arsenical que l'on y a introduit, il faut observer certaines précautions que nous allons énumérer.

M. Leroy a constaté que l'arsenic qui existe dans une liqueur soumise à l'épreuve de l'appareil de Marsh, est plus ou moins complètement dissimulé, toutes les fois qu'il y a dans l'appareil, ou qu'il peut se rencontrer dans les matières qui y sont soumises, un élément ou un composé sulfuré pouvant donner lieu directement ou indirectement à la formation ou au dégagement d'une quantité quelconque d'acide sulfhydrique.

Cette dissimulation, qui est le résultat de la transformation des composés arsenicaux solubles en sulfures d'arsenic insolubles, est plus ou moins absolue. Elle est complète lorsque les composés sulfurés sont en excès par rapport aux substances arsenicales, et qu'ils ont été introduits dans l'appareil avant ou en même temps que celles-ci. On ne recueille alors que des taches de soufre et rien ne fait soupçonner la présence de l'arsenic. Elle est partielle lorsque les substances arsenicales sont en excès (*Compt. rend.*, t. XLIX, p. 469.)

M. Blondlot a remarqué que s'il existe dans l'appareil de Marsh des composés nitreux, même en très petite quantité, l'arsenic, au lieu de se dégager à l'état d'hydrogène arsénié, se dépose sur le zinc. Cette précipitation de l'arsenic serait empêchée par l'addition d'un sel métallique, décomposable par le zinc, ou d'une matière organique (*Répertoire de chimie appliquée*, 1863.)

Beaucoup de toxicologistes, pour hâter le dégagement d'hydrogène, toujours difficile avec du zinc pur, ajoutent, au début, quelques gouttes de sulfate de cuivre dans l'appareil. D'après les expériences de M. A. Gautier, cette pratique doit être entièrement rejetée. Elle occasionne, quelques soins que l'on prenne et quelque temps que l'on fasse marcher l'appareil, une perte considérable d'arsenic, que celui-ci soit d'ailleurs versé à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, en présence ou non d'une matière organique ; cette perte ne paraît pas augmenter sensiblement avec la quantité de cuivre introduite. Cette perte, occasionnée par le cuivre, pourrait s'expliquer en admettant qu'il se forme de l'arséniure de cuivre, mais il est, dans cette hypothèse, assez malaisé de s'expliquer pourquoi l'arsenic ne disparaît pas proportionnellement à la quantité de cuivre que l'on ajoute.

Au contraire, si l'on remplace le sulfate de cuivre par quelques gouttes de chlo-

rure de platine, comme l'a indiqué Frésénius, on peut recueillir intégralement tout l'arsenic introduit dans l'appareil, qu'il l'ait été à l'état d'acide arsénieux ou d'acide arsénique, à l'état pur ou mélangé de matière organique exempte de produits nitrés, de soufre et d'acide sulfureux.

M. A. Gautier s'est servi dans ses expériences d'un flacon de 180 à 200 centimètres cubes, à deux tubulures, plongeant dans une terrine d'eau froide. Il y introduit 25 grammes de zinc pur, puis de l'acide sulfurique dilué de 5 fois son poids d'eau. L'hydrogène qui se dégage est privé des gouttelettes qu'il entraîne en passant sur du coton, puis passe dans un petit tube de verre vert entouré de clinquant et chauffé avec des charbons rouges sur une longueur de 20 à 25 centimètres. Lorsque l'air de l'appareil est chassé, il ajoute à la matière arsenicale 45 grammes de l'acide précédent, auxquels il ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur. Il verse dans l'appareil de Marsh, par petites portions, cette liqueur refroidie, de façon à n'avoir jamais, sur une soucoupe à l'extrémité du tube, trace de taches arsenicales. Une heure suffit pour introduire ainsi dans le flacon $0^{gr},005$ d'acide arsénieux. Cela fait, il ajoute à 25 grammes de l'acide dilué, dont nous avons parlé précédemment, 5 grammes d'acide sulfurique et les verse après refroidissement peu à peu dans l'appareil. Enfin, il y introduit 25 grammes du même acide dilué, mélangé de 12 grammes d'acide sulfurique pur, en ayant soin de n'avoir jamais à l'extrémité du tube qui termine l'appareil, qu'une flamme de 1 à 1,5 millimètre.

M. Gautier a trouvé qu'en opérant ainsi, tout l'arsenic de $0^{gr},005$ d'acide arsénieux passe dans l'anneau au bout de 2 heures et demie à 3 heures. Toutefois, quand la liqueur très étendue ne contient plus que des traces du métalloïde, celui-ci n'est réduit qu'avec une excessive lenteur, ce qui doit faire exclure l'usage de l'acide sulfurique trop étendu. (A. Gautier. — Sur la recherche et le dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales. — *Bullet. de la Soc. chim.*, t. XXIV, p. 250.)

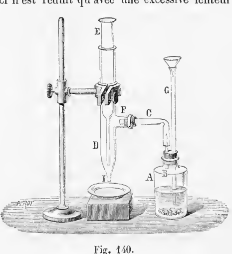


Fig. 140.

MM. Flandin et Danger ont imaginé un appareil dans lequel l'hydrogène arsénié est brûlé complètement; l'arsenic passant alors à l'état d'acide arsénieux, est condensé, et peut être reconnu facilement au moyen des réactifs. Cet appareil (fig. 140) se compose :

1° D'un flacon A, producteur d'hydrogène, muni d'un tube de dégagement B en verre dur, effilé à son extrémité ;

2° D'un condensateur cylindrique D de $0^m,05$ de diamètre sur $0^m,25$ de longueur, portant vers son extrémité inférieure en F une tubulure, et se terminant en I par un cône dont la pointe est ouverte ;

3° D'un tube à combustion C de $0^m,01$ de diamètre, recourbé en son milieu

à angle droit, et pouvant s'adapter à la tubulure du condensateur à l'aide d'un bouchon ;

4° D'un réfrigérant E dont l'extrémité inférieure s'engage dans la partie conique du condensateur.

Le jet d'hydrogène étant enflammé à l'extrémité du tube B, si l'on introduit dans le flacon A un liquide contenant de l'arsenic, une portion de celui-ci se déposera à l'état d'acide arsénieux solide, dans le tube à combustion C ; l'autre partie, entraînée par la vapeur d'eau, passera dans le condensateur, et de là s'écoulera à l'état de dissolution par l'ouverture I dans la capsule.

On opérera les réactions propres à caractériser l'acide arsénieux, d'une part, dans le liquide provenant de la combustion, de l'autre sur le dépôt solide recueilli dans le tube C.

Lassaigne a proposé, au lieu d'enflammer le gaz qui se dégage de l'appareil de Marsh, de faire passer ce gaz dans une dissolution neutre d'azotate d'argent : l'hydrogène arsénié réduit l'azotate d'argent ; de l'argent métallique se précipite, et il se forme de l'acide arsénique facile à reconnaître d'après les caractères que nous avons indiqués.

M. Jacquelain a proposé de faire passer l'hydrogène arsénié, qui se forme dans l'appareil de Marsh, dans une dissolution de chlorure d'or. L'or est ramené à l'état métallique et l'hydrogène arsénié est transformé en acide arsénieux et en acide arsénique.

Le procédé de M. Jacquelain pourrait servir surtout à retenir les petites quantités d'hydrogène arsénié qui échappent souvent à la décomposition dans l'appareil de Marsh ; il suffirait en effet d'adapter à l'extrémité du tube où l'arsenic se dépose, un appareil à boules de Liebig, contenant une dissolution de chlorure d'or.

Il est important de noter que si l'on employait dans les recherches chimico-légales les sels d'argent ou d'or pour reconnaître l'hydrogène arsénié, il faudrait se garder de conclure à la présence de l'arsenic, après avoir constaté seulement la réduction du sel métallique, attendu que plusieurs gaz, tels que l'acide sulfureux, l'acide sulfhydrique, l'hydrogène phosphoré, peuvent réduire les sels d'argent ou d'or, comme l'hydrogène arsénié. On évitera, du reste, toute erreur en constatant la présence de l'acide arsénique dans la liqueur après la décomposition du sel.

Plusieurs autres méthodes ont été encore indiquées pour reconnaître la présence de petites quantités d'acide arsénieux, ou pour distinguer ce métalloïde de l'antimoine.

M. Gatehouse introduit la solution à examiner dans un long tube à essai et y ajoute un fragment de soude caustique de la grosseur d'un pois et une lame d'aluminium ; ensuite il couvre le tube avec une feuille de papier imprégnée d'une solution de nitrate d'argent.

Si la solution renferme de l'arsenic, le papier noircit, ce qui n'arrive pas si elle ne contient que de l'antimoine. Si la quantité d'arsenic est notable, la solution se colore en outre en brun et le tube se recouvre d'un dépôt noir d'arsenic. Avec l'antimoine, la liqueur reste incolore et laisse seulement déposer un précipité noir. (*Chemical News*, t. XXVII, p. 159.)

M. Osann fait plonger dans la liqueur qu'il soupçonne contenir de l'arsenic les deux électrodes en platine d'une pile, puis il redissout dans une faible quantité

d'eau acidulée le dépôt qui a pu se former au pôle négatif. En opérant sur une liqueur renfermant de l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique, assez étendue pour ne pas précipiter par l'acide sulfhydrique, sous l'influence du courant, l'électrode négative s'est recouverte d'un dépôt noir d'arsenic. Par inversion du courant, ce dépôt s'est redissous dans une très petite quantité d'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et cette solution a donné un trouble blanc-jaunâtre par l'acide sulfhydrique. (*Journal für praktische Chemie*, t. LXXVII, p. 349.)

M. Bettendorff conseille de réduire l'acide arsénieux à l'acide du protochlorure d'étain. Lorsqu'on ajoute une solution chlorhydrique de ce sel à une dissolution d'acide arsénieux ou d'acide arsénique dans l'acide chlorhydrique fumant, il s'y produit aussitôt un dépôt d'arsenic. Cet arsenic laisse par la volatilisation un résidu constant d'oxyde d'étain; le précipité renferme de 96 à 98,5 % d'arsenic. L'auteur fait à ce sujet les remarques suivantes : Cette précipitation n'a pas lieu avec une solution aqueuse d'acide arsénieux ou d'acide arsénique. Si l'acide chlorhydrique, dans lequel l'acide arsénieux est dissous, est de 1,125 de densité, la précipitation est complète après quelques minutes; si l'acide a 1,115 de densité, elle est incomplète, même après longtemps, et si la densité est plus faible, la précipitation est nulle. M. Bettendorff en conclut que cette réaction n'a lieu qu'entre le protochlorure d'étain et le chlorure d'arsenic; dans un acide de densité 1,115 l'arsenic existerait en partie à l'état d'acide arsénieux et ce dernier existerait seul en dissolution dans un acide plus faible.

Cette réaction du protochlorure d'étain est très sensible : 0gr,0653 d'arséniate ammoniaco-magnésien furent dissous dans 25cc d'acide chlorhydrique concentré, puis 1cc de cette solution (renfermant 0gr,001 d'arsenic) fut mélangé à 50cc d'acide chlorhydrique, à 100cc, a 200cc, à 300cc, et chacune de ces portions fut additionnée de protochlorure d'étain. La dernière portion, qui renferme $\frac{1}{475000}$ d'arsenic, fut précipitée complètement après vingt minutes.

Le protochtorure d'étain n'agit pas sur une solution chlorhydrique des combinaisons d'antimoine, il peut donc servir à reconnaître l'arsenic en présence de l'antimoine. (*Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 492.)

Lorsque, dans les empoisonnements, le composé arsenical a été absorbé par les organes et ne peut être séparé mécaniquement des matières organiques, il est indispensable de détruire complètement ces matières, parce qu'elles masqueraient les réactions propres à faire reconnaître l'arsenic; elles pourraient même, dans quelques cas, présenter des caractères qu'on serait exposé à confondre avec ceux de ce métalloïde.

On a proposé différentes méthodes pour décomposer les matières organiques auxquelles peuvent se trouver mêlées des substances toxiques, et en particulier l'arsenic.

En 1817, Rapp avait proposé de dessécher les matières animales, et de les projeter par fragments dans un creuset ou dans un matras chauffé au rouge, contenant de l'azotate de potasse en fusion.

Orfila et Devergie ont adopté ce procédé en le modifiant. Orfila mélangeait les matières desséchées avec l'azotate de potasse avant de les projeter dans un creuset chauffé au rouge.

Thenard et Orfila proposèrent de détruire les matières organiques par l'acide azotique. Thenard ajouta même à l'action de l'acide azotique celle de l'azotate de potasse.

Méthode de Wœhler et Siebold. — La méthode de Wœhler et Siebold n'est qu'une modification des précédentes ; elle consiste à attaquer les matières suspectes par l'acide azotique, puis à saturer la liqueur par la potasse ; la masse est mélangée avec du nitre, desséchée, puis projetée par petites portions dans un creuset chauffé au rouge. Le résidu est repris alors par l'acide sulfurique, pour chasser complètement l'acide azotique ; les eaux mères du sulfate contiennent l'arsenic. On y fait passer un courant d'acide sulfureux, afin de transformer l'acide arsénique en acide arsénieux, et enfin on précipite celui-ci à l'état de sulfure par l'hydrogène sulfuré.

M. Filhol, au lieu d'attaquer les matières suspectes par l'acide azotique seul, comme le faisait Orfila, emploie un mélange de 100 grammes d'acide azotique et de 15 à 20 gouttes d'acide sulfurique, qui a l'avantage d'agir d'une façon moins vive.

Méthode de Flandin et Danger. — Ce procédé consiste à faire chauffer les matières organiques avec le quart environ de leur poids d'acide sulfurique pur et concentré. Les matières sont ainsi réduites en un charbon noir sec et friable, qu'on traite, après l'avoir pulvérisé, par de l'acide azotique, afin de transformer en acide arsénique le sulfure d'arsenic qui a pu prendre naissance. On évapore à sec et l'on reprend le résidu par l'eau. La liqueur filtrée est alors soumise à l'appareil de Marsh.

Dans l'attaque des matières par l'acide sulfurique, il arrive le plus souvent que de petites quantités de composés arséniés se volatilisent à la température nécessaire pour chasser l'excès d'acide sulfurique, surtout si le mélange renferme une certaine quantité de chlorures qui peuvent former du chlorure d'arsenic. Pour éviter cet inconvénient, on peut faire l'opération dans une cornue de verre munie d'un récipient ; on recherchera alors l'arsenic dans le liquide qui s'y sera condensé. Mais dans ces conditions, l'opération est beaucoup plus longue et difficile à mener.

Méthode de MM. Malagutti et Sarzeau. — Lorsqu'on doit rechercher l'arsenic dans une masse considérable de matières animales, et surtout lorsque ces matières renferment beaucoup de graisse, ces auteurs conseillent de chauffer les matières suspectes avec de l'eau régale dans une cornue munie d'un récipient, contenant de l'eau ; l'arsenic passe à la distillation à l'état de chlorure, qui est décomposé par l'eau. (*Journal de pharm. et de chim.*, t. XXIII, p. 27 et 296.)

MM. Schneider et Fyse séparent également l'arsenic des matières organiques à l'état de chlorure d'arsenic. Pour cela, la matière suspecte, préalablement divisée et mélangée à du chlorure de sodium fondu, est introduite dans une cornue tubulée, puis on ajoute de l'eau en quantité suffisante pour recouvrir le mélange. A la cornue est adapté un ballon vide, communiquant avec un appareil à boules, rempli d'eau distillée. On verse peu à peu de l'acide sulfurique concentré à l'aide d'un entonnoir à robinet, fixé dans la tubulure de la cornue, puis on chauffe lentement

cette dernière. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide chlorhydrique, ensuite le chlorure d'arsenic passe mélangé à de l'acide chlorhydrique et se condense dans le récipient ; ce n'est que lorsque la distillation a été trop rapide qu'il se trouve de l'arsenic dans l'apparcil à boules. Pour reconnaître lorsque tout l'arsenic contenu dans la cornue s'est volatilisé, on essaie la liqueur qui distille au moyen de l'hydrogène sulfuré. Il ne faut pas employer un excès d'acide sulfurique, pour éviter la production d'acide sulfureux.

M. Fischer a signalé dans le procédé précédent une cause d'erreur : l'acide arsénieux seul est transformé en chlorure et distille ; l'acide arsénique reste inaltéré. Il propose de transformer ce dernier en acide arsénieux au moyen du protochlorure de fer. Pour cela, il dissout la matière au moyen d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique. Les sulfures d'arsenic, d'antimoine et d'étain, s'il en existe, sont ensuite oxydés par le chlore en solution alcaline d'après le procédé de Bunsen, et le chlorate de potasse détruit en grande partie par l'acide chlorhydrique fort ; puis on distille dans un ballon de 500 à 600^{cc} en ajoutant 20^{cc} d'une solution saturée à froid de protochlorure de fer et 140^{cc} d'acide chlorhydrique à 20 %. Une seule distillation suffit si la substance contient peu d'arsenic; dans le cas contraire, on ajoute de l'acide chlorhydrique au résidu et on distille encore : après quatre distillations tout l'arsenic aura passé en entraînant seulement un peu d'antimoine et d'étain. On reprend alors les liquides distillés et on les distille de nouveau avec du protochlorure de fer. L'arsenic passe seul à cette dernière distillation, et on peut alors le doser par les procédés ordinaires, par liqueurs titrées par exemple. (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 1778.)

M. Béchamp a modifié la méthode de MM. Malagutti et Sarzeau de la façon suivante : La matière suspecte est chauffée et distillée avec les 2/3 de son poids d'une eau régale formée de 2 parties d'acide azotique pour 5 parties d'acide chlorhydrique. Le résidu est épuisé par l'eau, et ces eaux de lavage jointes à la partie distillée. Ces liquides sont introduits dans une cornue avec 50 grammes de sel marin. Quand les 3/5 ont été distillés, on ajoute dans la cornue 40 à 50 grammes d'acide chlorhydrique et 70 à 80 grammes d'acide sulfurique. L'acide chlorhydrique entraîne à l'état de vapeur, dans le récipient refroidi, l'arsenic passé à l'état de chlorure. On le précipite ensuite par l'hydrogène sulfuré.

M. Jacquelain a employé le chlore pour détruire les matières organiques. Il broie ces matières avec du sable fin purifié, et après les avoir délayées dans l'eau, il les traite par un courant de chlore entretenu pendant un temps suffisant pour les décolorer complètement. Ce résultat obtenu, et après un contact prolongé, il filtre, chauffe le liquide pour chasser l'excès de chlore, puis le soumet à l'appareil de Marsh.

Méthode de Frésénius et Von Babo. — Les matières sont introduites dans une fiole chauffée au bain-marie avec de l'acide chlorhydrique, de manière à former une bouillie claire, puis on y ajoute, par petites portions, du chlorate de potasse. Les composés oxygénés du chlore qui prennent naissance attaquent vivement les matières organiques qui se transforment en un liquide jaune. On filtre, puis la partie filtrée, qui contient l'arsenic à l'état d'acide arsénique, est traitée à chaud par l'hydrogène sulfuré, puis au bout de 24 heures le sulfure est recueilli. puis

transformé en composés oxygénés de l'arsenic que l'on introduit dans l'appareil de Marsh.

Dans un mémoire, publié en 1875, sur le dosage de l'arsenic, M. Gautier rapporte les résultats de nombreuses expériences qu'il a faites pour contrôler les différentes méthodes dont nous venons de parler, en ajoutant des quantités connues d'acide arsénieux à des matières animales, et cherchant, dans chaque cas, le poids de l'anneau d'arsenic recueilli dans l'appareil de Marsh.

Il a trouvé ainsi qu'en employant la méthode de Wœhler, on perd une quantité fort notable d'arsenic à l'état de chlorure, par suite des chlorures contenus dans la matière organique et de la réduction d'une certaine portion de l'acide arsénique par le charbon porté au rouge. La perte d'arsenic pourrait atteindre 2 à 3 cinquièmes de la quantité introduite.

Par la méthode de Flandin et Danger, les matières organiques ne sont que très imparfaitement détruites et par suite de la réduction d'une partie de l'acide sulfurique, il se formerait du sulfure d'arsenic qui resterait intimement mélangé à ces matières. Aussi perdrait-on 1/2 ou 1/3 de l'arsenic total.

La méthode d'Orfila, modifiée par M. Filhol, ne détruirait pas complètement la matière organique, à moins de chauffer jusqu'à carbonisation complète, mais alors l'acide arsénique peut être en partie réduit par le charbon ; de là formation d'acide arsénieux qu'entraînent les vapeurs et même de sulfure d'arsenic.

La méthode de MM. Malagutti et Sarzeau, ainsi que celle de M. Béchamp, donneraient lieu également à des pertes notables, la principale provenant de ce que lorsqu'un composé arsenical est traité par l'eau régale, la majeure partie de l'arsenic passerait à l'état d'acide arsénique que l'on ne parviendrait plus à volatiliser que très imparfaitement à l'état de chlorure d'arsenic, même en faisant bouillir avec un excès d'acide chlorhydrique.

Enfin par la méthode de Frésénius on n'obtiendrait pas une attaque complète des matières organiques et surtout des corps gras, et par suite de la difficulté de laver ces derniers, on n'extrairait pas tout l'arsenic ; d'autre part, au commencement de l'attaque, une partie de ce métalloïde poourait s'échapper à l'état de chlorure d'arsenic.

En présence de ces résultats, M. Gautier a été amené à modifier la méthode de M. Filhol, en traitant les matières animales successivement par l'acide nitrique, l'acide sulfurique et de nouveau par l'acide nitrique. Cette méthode, que nous allons décrire, a permis à l'auteur de retrouver la totalité de l'arsenic introduit.

Méthode de M. Gautier. — 100 grammes de matière animale arsenicale sont coupés en morceaux et introduits à l'état frais dans une capsule de porcelaine de 600 centimètres cubes. Le tout est traité par 30 grammes d'acide nitrique pur ordinaire, et modérément chauffé. La substance se liquéfie peu à peu, puis tend à s'épaissir et à prendre un ton orangé. A ce moment, on retire la capsule du feu, et l'on ajoute 5 grammes d'acide sulfurique pur. La masse brunit et s'attaque vivement; on la chauffe jusqu'à ce qu'elle commence d'émettre quelques vapeurs d'acide sulfurique. On laisse alors tomber goutte à goutte sur le résidu 10 à 12 grammes d'acide nitrique. La matière se liquéfie de nouveau, en dégageant d'abondantes vapeurs nitreuses. Quand tout l'acide a été introduit, on chauffe jus-

qu'à commencement de carbonisation. Cela fait, la matière ainsi obtenue, facile à pulvériser, est épuisée dans la capsule même par de l'eau bouillante. La liqueur filtrée, couleur madère plus ou moins clair, est traitée par quelques gouttes de bisulfite de soude, et l'arsenic, à l'état de sulfure, en est précipité par un courant prolongé d'hydrogène sulfuré. Ce sulfure, transformé en acide arsénique par les moyens connus, est versé dans l'appareil de Marsh.

Cette méthode simple et rapide, qui permet de faire 4 à 5 attaques de matière suspecte dans une même journée, évite toutes les causes d'erreur.

En effet, lorsque dans la première phase de l'opération, on commence à détruire par de l'acide nitrique la substance animale, les chlorures qu'elle contient donnent, grâce à l'excès d'acide nitrique, de l'eau régale extrêmement pauvre en acide chlorhydrique : le chlore est ainsi chassé, sous la forme de produits nitreux volatils, sans qu'aucune trace de chlorure d'arsenic puisse se former en présence du grand excès d'acide nitrique.

Dans la seconde phase de l'attaque de la matière animale, on ajoute de l'acide sulfurique au résidu visqueux, encore riche en acide nitrique, résultant de l'action de cet acide sur ces matières. A ce moment, l'oxydation devient très puissante, sans qu'il y ait jamais déflagration, et la carbonisation peut être atteinte sans qu'une trace d'arsenic puisse se volatiliser, grâce à l'absence des chlorures détruits au début de l'attaque.

Enfin, dans la troisième phase de l'opération, l'acide nitrique tombant goutte à goutte sur la matière organique, chauffée vers 250 à 300° en présence de l'acide sulfurique, permet de détruire plus profondément encore la matière animale en évitant sans cesse la réduction de l'acide sulfurique et la formation de sulfure d'arsenic, grâce aux corps nitrés et à l'excès d'acide nitrique, qui presque jusqu'à la fin se trouvent dans la matière charbonneuse.

Il ne reste après ces traitements que 3 à 4 grammes pour 100 de matière animale fraîche, d'un charbon poreux, léger, facile à épuiser par l'eau, qui lui enlève tout l'arsenic qu'il renferme. (*Bullet. de la Soc. chimique*, t. XXIV, p. 250.)

Quelques chimistes n'adoptent pas la séparation de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh et ont recours à d'autres procédés.

M. Zenger, pour séparer l'arsenic des substances organiques avec lesquelles il se trouve mélangé, volatilise ce métalloïde sous forme de chlorure.

Il introduit l'estomac, les intestins convenablement découpés, enfin tous les débris organiques à examiner, avec 10 fois leur poids d'acide chlorhydrique pur, dans une cornue. Il ajoute de l'eau en quantité égale à celle de l'acide et distille presque à siccité. Il ajoute au résidu une nouvelle portion d'acide chlorhydrique étendu et répète la distillation. Le produit distillé qui contient l'arsenic sous forme de chlorure est mélangé avec de l'eau chaude et soumis ensuite à l'action de l'hydrogène sulfuré, que l'on y fait passer pendant au moins 24 heures. Le précipité qu'on obtient est filtré, lavé, séché et finalement dissous dans quelques gouttes d'acide azotique concentré. On évapore la solution acide, on ajoute de l'azotate de soude au résidu encore humide, et l'on chauffe jusqu'à fusion de la masse. L'arsenic se trouve alors transformé en acide arsénique. On dissout la masse fondue dans l'eau et on précipite l'acide arsénique sous forme d'arséniate ammoniaco-magnésien. Le

précipité recueilli sur un filtre et lavé est séehé à 100°. Avant de sécher, il est bon d'y ajouter un peu de earbonate de soude ou de earbonate de magnésie, afin que l'ammoniaque se volatilise à l'état de carbonate aussitôt que l'on ehauffe. Il s'agit maintenant de démontrer par des preuves irréeusables la présence ou l'absenee de l'arsenie dans le préeipité séché et, dans le eas où il s'y trouve, de l'en extraire aussi eomplètement que possible.

Le proeédé de Marsh ne présenterait pas, selon l'auteur, ee degré de certitude et de sensibilité et surtout il ne permettrait pas de faire un dosage quantitatif exact, paree que, d'après lui, il serait difficile de distinguer l'arsenie de l'antimoine, et qu'ensuite on éprouverait toujours des pertes, une partie notable de l'arsenic éehappant à la réduetion ou bien se trouvant entraînée par le eourant de gaz.

M. Zenger propose le procédé suivant :

On mélange le précipité qu'on veut examiner avec 10 fois son poids d'oxalate de soude bien sec et on l'introduit dans un tube de verre fermé par un bout de 2 à 4 millimètres de diamètre. Sur ce mélange on verse 20 à 40 parties d'oxalate de soude pur et on effile ensuite le tube près de son bout ouvert. On eommence alors à ehauffer progressivement d'avant en arrière. Lorsque la eouehe d'oxalate pur est entièrement déeomposée, et que le tube est rempli d'oxyde de carbone, on le ferme par la partie effilée et l'on eommence à chauffer le mélange d'oxalate et d'arséniate. L'aeide arsénique est réduit à une température peu élevée sous une pression plus grande que eelle de l'atmosphère, et l'arsenie se dépose sous forme d'un anneau très net et bien défini tout près du mélange décomposé. Le tube étant fermé hermétiquement, il n'y a pas de perte possible. Ce proeédé présente eet avantage qu'il rend impossible de confondre l'arsenic avec l'antimoine, de manière qu'on peut reehereher des traees minimes d'arsenie même dans des préparations d'antimoine. (*Zeitsch. Chem. Pharm.*, 1862, p. 38.)

M. Reinsch a proposé, pour séparer l'arsenie des matières animales, de traiter ces matières par l'aeide ehlorhydrique étendu d'eau, et de plonger ensuite dans le liquide porté à l'ébullition des lames de euivre parfaitement déeapées. L'arsenie, s'il en existe dans la liqueur, se dépose sur les lames de euivre et les recouvre d'une eouehe grisâtre d'aspeet métallique. Ce dépôt est une eombinaison de euivre et d'arsenic qui, soumis à l'aetion de la ehaleur dans un courant d'air, donne de l'aeide arsénieux qui se sublime et que l'on peut earaetériser comme nous l'avons indiqué précédemment.

Si l'arsenic se trouvait dans la liqueur à l'état d'aeide arsénique, il faudrait tout d'abord traiter eelle-ei par l'aeide sulfureux, ear l'aeide arsénique n'est pas déeomposé par le cuivre.

Cette méthode est très sensible; d'après M. Reinseh, elle permettrait de reconnaître dans une liqueur la présenee de $\frac{1}{500\,000}$ d'arsenie. (*News Jahrbuch für Pharmacie*, t. XXV, p. 204.)

Méthode par la pile. — M. Bloxam a employé pour la reeherehe de l'arsenic la méthode éleetrolytique, déjà indiquée par M. Gautier de Claubry. Il s'est assuré qu'en faisant passer dans une liqueur arsenicale le eourant d'une pile de Grove de 5 éléments, et en traitant l'hydrogène qui se dégage au pôle négatif eomme dans

l'appareil de Marsh, on reconnaît que ce gaz est mélangé d'hydrogène arsénié, au moins lorsque certaines conditions sont remplies.

On fait l'opération dans un tube en U, dont l'une des branches, celle qui reçoit le pôle négatif de la pile, est fermée avec un bouchon traversé par un tube à gaz et par un tube à entonnoir. Tout l'appareil est plongé dans l'eau, pour éviter l'élévation de la température.

L'addition de diverses substances organiques, telles que le pain, le lait, l'albumine, etc., n'empêchent pas le dégagement de l'hydrogène arsénié.

Lorsque la matière organique arsenicale a été traitée par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on n'obtient rien, à moins que d'avoir préalablement réduit l'acide arsénique par l'acide sulfureux.

Si la liqueur contient un trop grand excès d'acide chlorhydrique, on n'obtient pas de miroir dans le tube porté au rouge, mais un sublimé cristallin d'acide arsénieux. Ce phénomène est produit par la diffusion du chlore dégagé au pôle positif; le chlore vient se combiner à l'arsenic et ce dernier se dégage à l'état de chlorure, qui est décomposé au rouge et donne de l'acide arsénieux en présence de l'hydrogène humide.

L'antimoine donne également un anneau miroitant lorsqu'il est en quantité considérable; dans le cas contraire, il ne produit qu'un sublimé blanc. L'électrode négative se recouvre d'un dépôt noir d'antimoine.

La formation de l'anneau d'arsenic est empêchée par la présence du chlorure de mercure.

Lorsque la liqueur a été traitée par l'acide sulfureux pour réduire l'acide arsénique, il se forme par l'électrolyse de l'acide sulfhydrique en même temps que de l'hydrogène arsénié et, dans le tube chauffé, il se dépose du sulfure d'arsenic, et seulement ensuite de l'arsenic. Dans ce cas, la présence du chlorure de mercure ne peut plus exercer d'influence fâcheuse. Il en est de même de l'antimoine, ces deux métaux étant précipités à l'état de sulfures.

En résumé, la matière suspecte doit être traitée d'abord par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, puis à froid par l'acide sulfhydrique et introduite ensuite sans filtration dans le tube en U.

Les autres substances toxiques peuvent être recherchées dans la liqueur après l'opération. (*Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVI, p. 44.)

Méthode par la dialyse. — M. Graham a constaté que, si l'on place dans un dialyseur du sang défibriné, du lait, ou d'autres fluides organiques, contenant quelques milligrammes d'acide arsénieux, la plus grande partie de cet acide passe dans l'eau extérieure dans l'espace de 24 heures, et il y existe tellement exempt de matières organiques que l'acide sulfhydrique produit dans la dissolution un sulfure pur dont la quantité peut être déterminée par la pesée. (*Ann. de Chim. et de Phys.* (3), t. LXV, p. 194.)

M. Buchner a utilisé cette méthode pour trouver l'arsenic dans les intestins de poules mortes accidentellement par empoisonnement et dans ceux d'une femme empoisonnée par la chair de ces poules. Les intestins et les différents organes furent coupés menus, mis en digestion avec un alcali, puis placés dans le dialyseur. Après plusieurs jours, l'eau extérieure était assez chargée d'arsenic pour donner, après avoir été acidulée, un précipité jaune par l'hydrogène sulfuré.

Cette méthode ne peut pas servir de base à une détermination quantitative, car le liquide contenu dans le dialyseur retient pendant longtemps de l'arsenic.

Mais l'emploi de la dialyse dans les recherches médico-légales présente l'avantage de ne pas altérer les matières sur lesquelles on opère, de sorte qu'on peut, dans le cas de résultats négatifs, les soumettre à d'autres essais. (*Journal für praktische Chemie*, t. LXXXVII, p. 89.)

BIBLIOGRAPHIE.

Arsenic.

Bettendorff. — *Sur les modifications allotropiques de l'arsenic.* — Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXLIV, p. 110.

Acide arsénieux.

Bussy. — *Nouvelles observations sur deux variétés d'acide arsénieux.* — Compt. rend., t. XXIV, p. 774.

Wochler. — Annales de Poggendorff, t. XXXVI, p. 177.

Claudet. — *Sur l'acide arsénieux prismatique.* Journal of the Chemical Society, 1868, p. 179.

Kuhn. — *Sur l'acide arsénieux prismatique.* Pharm. Centralblatt, 1842, p. 955.

Debray. — *Sur le dimorphisme de l'acide arsénieux.* — Compt. rend., t. LVIII, p. 1209.

Berthelot. — *Quelques observations sur le mécanisme des réactions chimiques.* Bull. de la Soc. chimique, t. XXVIII, p. 496.

Reinsch. — *Action du cuivre et de l'argent sur l'acide arsénieux.* — News Jahrbuch für Pharmacie, t. XXV. p. 204.

Lippert. — *Sur la nature du dépôt qui se forme sur le cuivre dans le procédé de Reinsch pour la recherche de l'arsenic.* — Journal für praktische Chemie, t. XXIV, p. 244.

Bettendorff. — *Sur un nouveau réactif de l'arsenic.* — Zeitschrift für Chemie, t. V, p. 492.

Fremy. — *Recherches sur l'acide azoteux.* — Compt. rend., t. LXX, p. 61.

Bloxam. — *Action du chlore sur l'acide arsénieux.* — Journal of the Chemical Society (2[e] sér.), t. III, p. 62.

Thomsen. — Deutsche chemische Gesellschaft, t. VII, p. 1002 et p. 933.

Ritter. — Thèse de doctorat, 1872.

Schmidt et Stuerzwage. — Journal für prakt. Chem., t. LXXVIII, p. 373.

E. Kopp. — *De l'action de l'arsenic sur l'organisme.* — Bull. de la Soc. chimique, 1861, p. 22

Ludwig. — *De la répartition de l'arsenic dans l'organisme après les intoxications par les composés arsenicaux.* — Schmidt's Jahrbuche, B. 189, n° 3.

O. Caillol, de Poncy et Ch. Livon. — *Sur l'empoisonnement chronique par l'arsenic.* Compt rend., t. XCIV, p. 1366.

Scolosuboff. — *Sur la localisation de l'arsenic dans les divers tissus des animaux empoisonnés.* — Bull. de la Soc. chimique, t. XXIV, p 124.

Mayençon et Bergeret. — *Recherche qualitative de l'arsenic dans les substances organiques et inorganiques.* — Compt. rend., t. LXXIX, p. 118.

Davy. — *Action physiologique de l'arsenic.* — Journal of Science, t. XVIII, p. 108.

Taylor. — Sur les poisons, 1859.

Acide arsénique.

E. Kopp. — *Note sur la préparation et les propriétés de l'acide arsénique.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XLVII, p. 106.

Mayrhofer. — *Action de l'acide chlorhydrique sur l'acide arsénique.* — Ann. der Chemie und Pharm., t. CLVIII, p. 326.

Chlorure, bromure, iodure, fluorure d'arsenic.

V. de Luynes. — *Sur une combinaison de chlorure d'arsenic et d'alcool.* — Compt. rend., t. L, p. 831.

Berthelot. — Essai de mécanique chimique, t. II, p. 491.

Nicklès. — *Sur les bromures et les iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic.* — Compt. rend., t. XLVIII, p. 837.

Bamberger et Philipp. — *Sur les iodures d'arsenic.* — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XIV, p. 2643.
Mac Ivor. — Chemical News, t XXX, p 169.

Sulfures d'arsenic.

Nilson. — Journal für prakt. Chem. (2), t. XII, p. 295, et t. XIV, p. 1 et 145.
Gelis. — *Action du soufre sur l'arsenic.* — Compt. rend., t. LXXVI, p. 1205.
R. Schneider. — *Action de l'iode sur le sulfure d'arsenic à haute température.* — Journal für praktische Chemie (2), t. XXIII, p. 486.
Cloëz et Bouquet. — *Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenu par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arséniates.* — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. XIII, p. 44.

Hydrogène arsénié.

Blondlot. — *Sur la recherche de l'arsenic.* — Répertoire de Chimie appliquée, 1863.
Soubeiran. — Ann. de Chim. et de Phys. (2), t. XLIII, p. 421.
Wiederhold. — Pogg. Ann., t. CXVIII, p. 615.
Engel. — *Recherches sur l'hydrure d'arsenic.* — Compt. rend., t. LXXVII, p. 1545.
Ogier. — *Recherches thermiques sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium.* — Thèse de doctorat, 1880.

Dosage de l'arsenic.

Mac Ivor. — *Sur le dosage de l'arsenic à l'état d'arséniate ammoniaco-magnésien et de pyroarséniate de magnésie.* — Chemical News, t. XXXII, p. 283.
Champion et Pellet. — *Dosage de l'arsenic par les liqueurs titrées.* — Bull. de la Société chimique, t. XXVI, p. 541.
Millot et Maquenne. — *Dosage de l'arsenic en volume.* — Compt. rend., t. LXXXVI, p. 1404.
Houzeau. — *Dosage volumétrique de petites quantités d'arsenic et d'antimoine* — Compt. rend., t. LXXV, p. 1823.
A. W. Hofmann. — *Séparation de l'arsenic et de l'antimoine.* — Ann. der Chemie und Pharmacie, t. CXV, p. 286.
Brugelmann. — *Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic dans les substances organiques.* — Zeitschrift für analytische Chemie.
Recherche de l'acide arsénieux dans les cas d'empoisonnement. — *Rapport sur plusieurs mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsh dans les recherches de médecine légale.* — Commissaires : MM. Thénard, Dumas, Boussingault, Regnault, rapporteur. — Ann. de Chim. et de Phys. (3), t. II, p. 159.
Draper. — *Modifications de l'appareil de Marsh.* — Scientific American, 1872, p. 179, 195 et 211.
Leroy. — *Dissimulation de l'arsenic par la présence de l'acide sulfhydrique dans l'appareil de Marsh.* — Compt. rend., t. XLIX, p. 469.
A. Gautier. — *Sur la recherche et le dosage de l'arsenic contenu dans les matières animales,* Bull. de la Soc. chim., t. XXIV, p. 250.
Malagutti et Sarzeau. — *Recherches de l'arsenic.* — Journ. de Pharm. et de Chim., t. XXIII, p. 27 et 296.
Fischer. — *Séparation et dosage de l'arsenic.* — Deutsche chemische Gesellschaft, t. XIII, p. 1778.
Zenger. — *Procédé pour découvrir et pour doser l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.* — Zeitsch. chem. Pharm., 1862, p. 38.
Reinsch. — *Action du cuivre sur l'acide arsénieux.* — News Jahrbuch für Pharmacie, t. XXV, p. 204.
Bloxam. — *Sur la recherche de l'arsenic dans les cas d'empoisonnement.* — Journal für praktische Chemie, t. LXXXVI, p. 44.
Buchner. — *Emploi de la dialyse dans la recherche médico-légale de l'acide arsénieux.* — Journal für praktische Chemie, t. LXXXVII, p. 89.
Gatehouse. — *Recherche de l'arsenic.* — Chemical News, t. XXVII, p. 159.
Osann. — *Emploi de la pile pour reconnaître la présence de petites quantités d'arsenic.* — Journal für praktische Chemie, t. LXXVII, p 349.

TABLE DES MATIÈRES

SOUFRE

SÉLÉNIUM

TELLURE

PHOSPHORE

ARSENIC



2611. — Imprimerie A. Lahure, 9, rue de Fleurus, à Paris.